ORSAY
Série A. N°
N° D'ordre
245

Inscrit aux archives originales
du Centre de Documentation
C.N.R.S. sous le N°
AO. 1343

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Université de Paris

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Bernard COQBLIN

1ère Thèse : Contribution à l'étude de la stabilité des moments magnétiques localisés dans les métaux.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le Mai 1967 devant la Commission d'Examen

MM. J. Friedel — Président

A. Blandin
B. Dreyfus
B. Coles (invité) — Examinateurs

W. Kohn

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Université de Paris

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Bernard COQBLIN

1ère Thèse : Contribution à l'étude de la stabilité des moments magnétiques localisés dans les métaux.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le Mai 1967 devant la Commission d'Examen

MM. J. Friedel — Président

A. Blandin
B. Dreyfus
B. Coles (invité) — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma mère,

Le professeur J. Friedel m'a accueilli dans son laboratoire de Physique des Solides à la Faculté des Sciences d'Orsay. Je le remercie de ses conseils et de sa patience bienveillante qui m'ont constamment aidé.

Je voudrais particulièrement remercier le professeur A. Blandin qui a régulièrement suivi et guidé mon travail. Ses nombreux conseils, ses encouragements et son amitié quotidienne m'ont permis de mener à bien ce travail.

Le professeur J. Kanamori, pendant son séjour à Orsay en 1963-64 m'a aidé à éclaircir de nombreuses questions en relation avec ce travail.

Je tiens à mentionner l'amitié qui me lie à mes camarades du laboratoire et les nombreuses discussions qui font de ce laboratoire un groupe de travail très enrichissant.

Madame Bernard a assuré la frappe du manuscrit et Mademoiselle Gérard le tracé des figures avec patience et dévouement. Je leur suis très reconnaissant ainsi qu'à tous les membres du secrétariat.

TABLE DES MATIERES

§ 1. - Introduction

§ 2. - Modèle théorique.

2.1. - Etats non dégénérés d'orbite.

2.2. - Etats dégénérés d'orbite.

2.3. - Energie totale.

§ 3. - Etude du cas dégénéré d'orbite.

3.1. - Double dégénérescence orbitale dans le cas où J = 0.

3.1.1. - Apparition de magnétisme de spin et d'orbite.

3.1.2. - Energie et ordre de la transition.

3.1.3. - Solution des équations self-consistentes après la première transition.

3.2. - Double dégénérescence orbitale dans le cas où J ≠ 0.

3.3. - Dégénérescence orbitale réelle.

3.3.1. - Approximations pour $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$.

3.3.2. - Discussion des équations self-consistentes.

3.3.3. - Influence du couplage spin-orbite.

§ 4. - Application aux métaux et alliages.

4.1. - Etats p.

4.2. - Etats d.

4.3. - Etats f.

4.4. - Effet Kondo.

4.5. - Couplages magnétiques.

§ 5. - Etude de la dégénérescence orbitale à température finie.

5.1. - Formalisme à température finie.

5.2. - Double dégénérescence orbitale dans le cas où J = 0.

5.3. - Double dégénérescence orbitale dans le cas où J ≠ 0.

5.4. - Dégénérescence orbitale réelle.

§ 6. - Etude du Cérium.

6.1. - Situation expérimentale.

6.2. - Modèle théorique pour le métal pur.

6.3. - Détermination des isothermes et du diagramme de phase.

6.4. - Propriétés des phases α et γ du Cérium.

6.4.1. - Propriétés liées au volume atomique.

6.4.2. - Moment magnétique.

6.4.3. - Résistivité.

6.4.4. - Positions des niveaux 4f.

§ 7. - Etude de l'Ytterbium.

7.1. - Situation expérimentale.

7.2. - Interprétation théorique.

7.2.1. - Diagramme de phase.

7.2.2. - Expériences de résistivité avec la pression.

§ 8. - Etude des autres métaux purs, des alliages et des composés intermétalliques de terres rares.

8.1. - Cas de l'Europium.

8.2. - Autres métaux purs de terres rares.

8.3. - Alliages de terres rares.

8.4. - Composés intermétalliques de terres rares.

§ 9. - Conclusion.

Appendice I. - Etude du cas doublement dégénéré d'orbite.

Appendice II. - Intégrales F_{2k} pour les terres rares.

Appendice III. - Formalisme avec couplage spin-orbite.

Appendice IV. - Calcul de la fonction $\Phi_T(n)$ pour le traitement à température finie.

Bibliographie.

§ 1. - INTRODUCTION

Les alliages dilués avec des impuretés de métaux de transition du groupe du fer dans une matrice normale ont fait l'objet ces dernières années de très nombreux travaux (J. Friedel, 1964). La résistivité, le pouvoir thermoélectrique, la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique ont été mesurés pour de nombreux alliages et un grand nombre de résultats expérimentaux a pu être interprété par un modèle d'état lié virtuel d provenant de l'impureté de transition (J. Friedel 1956 et 1958 ; A. Blandin et al. 1958 ; P.W. Anderson 1961). D'autre part, on connait depuis longtemps, dans la série des terres rares, le comportement anormal du Cérium, de l'Europium et de l'Ytterbium (P.G. De Gennes 1962). En particulier, le diagramme de phase du Cérium est anormal avec deux phases cubiques faces centrées, une phase γ trivalente et magnétique et une phase α presque tétravalente et non magnétique ; la transition entre ces deux phases est du premier ordre à basse température et pression normale (K.A. Gschneidner Jr. et al., 1963 ; A. Jayaraman 1965a). Le comportement anormal de ces terres rares a été attribué à la présence de niveaux liés virtuels 4f proches du niveau de Fermi (Y.A. Rocher, 1962). Enfin, on a récemment mis en évidence l'existence de niveaux liés virtuels p par des mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique d'alliages de la série 4sp du Cuivre au Krypton (B. Cooblin et al.,1967.a), ainsi que par des mesures de résonance magnétique nucléaire et électronique dans des alliages à base de métaux normaux, alcalins ou nobles. (J.R. Asik et al. 1966 a, b, c).

La théorie des niveaux liés virtuels a aussi été très étudiée ces dernières années, spécialement dans le cas des impuretés de métaux de transition. Friedel (1956 et 1958) a d'abord développé une méthode de diffusion résonante des électrons de conduction par le potentiel perturbateur produit par l'impureté, en analysant l'onde diffusée en fonction des déphasages. Puis Anderson (1961) a étudié le mélange des électrons de conduction et d'un état lié d caractérisant l'impureté de transition et a discuté l'apparition de magnétisme de spin dans le cas où l'état d n'est pas dégénéré d'orbite ; on a étudié plus récemment

l'influence de la dégénérescence orbitale sur le magnétisme de spin (K. Yosida et al., 1965). Ces méthodes utilisent l'approximation de Hartree-Fock.

Dans cet article, on étudie le cas d'un état lié virtuel dégénéré d'orbite et on discute l'influence de la dégénérescence orbitale sur l'apparition du magnétisme de spin et du magnétisme orbital. Toute la discussion est faite dans l'approximation de Hartree-Fock. On étudie d'abord le formalisme général nécessaire pour la discussion d'un cas dégénéré d'orbite dans la méthode d'Anderson à température nulle (partie 2). On étudie ensuite le cas d'un état lié virtuel dégénéré de spin et deux fois dégénéré d'orbite et on discute l'influence des deux paramètres physiques, l'intégrale de Coulomb et l'intégrale d'échange, sur l'apparition du magnétisme et sur l'ordre des transitions du cas non magnétique au cas magnétique ; à la fin de cette partie, on généralise ces résultats au cas réel d'un état de moment orbital ℓ donné avec couplage spin-orbite (partie 3). On peut alors appliquer ce traitement à température nulle aux états liés virtuels p, d et f, en déterminant dans chaque cas l'ordre de grandeur des différents paramètres physiques : les intégrales de Coulomb et d'échange restent pratiquement du même ordre de grandeur, tandis que la largeur de l'état lié virtuel est très différente suivant le caractère p, d ou f de l'état lié virtuel (partie 4). Pour les métaux de terres rares, il convient d'étendre cette étude théorique à température finie ; en effet la température peut avoir une grande influence quand la largeur de l'état lié virtuel est de l'ordre de kT (partie 5). On peut alors finalement appliquer ce traitement aux terres rares et expliquer le comportement anormal du Cérium, en particulier son diagramme de phase (partie 6). Un modèle est donné pour expliquer le diagramme de phase et les expériences de résistivité sous pression de l'Ytterbium (partie 7) ; finalement on discute brièvement les propriétés des autres terres rares, des alliages et des composés intermétalliques (partie 8). Ce modèle avait déjà été présenté à la première Conférence Internationale de Hautes Pressions (A. Blandin et al., 1965).

§ 2. - MODELE THEORIQUE

Le modèle théorique utilisé est une extension du modèle d'état lié virtuel au cas d'états dégénérés d'orbite en utilisant le formalisme d'Anderson.

2.1. - ETATS NON DEGENERES D'ORBITE.

Rappelons brièvement les résultats de la méthode d'Anderson (1961). L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k \tilde{n}_{k\sigma} + E_o \sum_{\sigma} \tilde{n}_{\sigma} + U \tilde{n}_{+} \tilde{n}_{-} + \sum_{k,\sigma} (V_{kf} C^{*}_{k\sigma} C_{\sigma} + V_{fk} C^{*}_{\sigma} C_{k\sigma}) \qquad (1)$$

$\tilde{n}_{k\sigma}$ désigne l'opérateur nombre d'électrons pour les électrons de conduction, $\tilde{n}_{\sigma}$ l'opérateur nombre d'électrons pour les électrons localisés.

En utilisant l'approximation de Hartree-Fock, on trouve la forme de la densité d'états $\rho_{\sigma}(E)$ supplémentaire de l'état localisé résonant avec les électrons de conduction :

$$\rho_{\sigma}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\Delta^2 + (E - E_{\sigma})^2} \qquad (2)$$

où Δ est la demi-largeur de l'état lié virtuel et :

$$E_{\sigma} = E_o + U n_{-\sigma} \qquad (3)$$

où n_{σ} est la valeur moyenne de l'opérateur $\tilde{n}_{\sigma}$.

La solution self-consistente du problème est donnée par le système des deux équations :

$$\Delta \operatorname{cotg} \pi n_{\sigma} = E_o - E_F + U n_{-\sigma} \qquad (4)$$

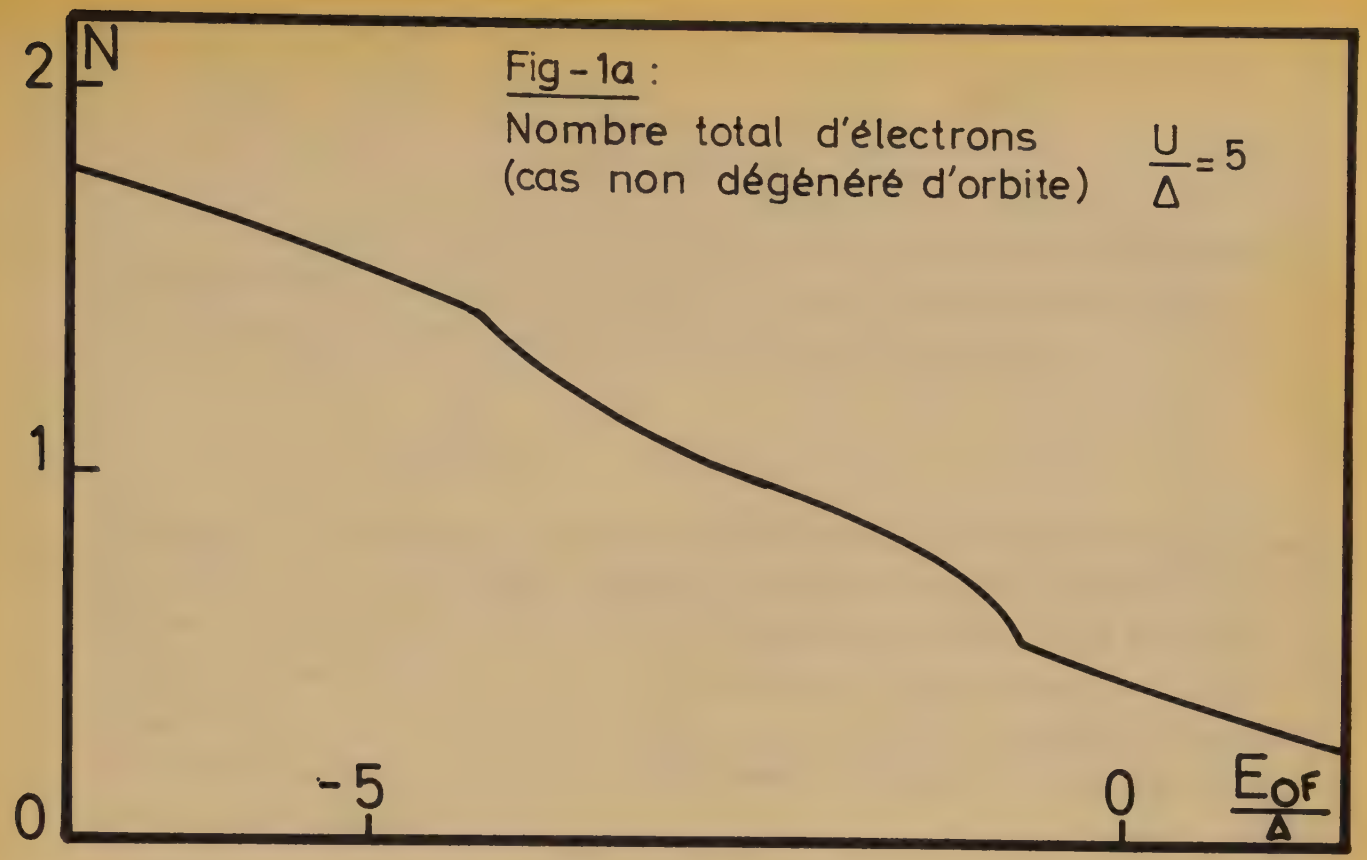


Fig-1a :
Nombre total d'électrons (cas non dégénéré d'orbite) $\frac{U}{\Delta} = 5$

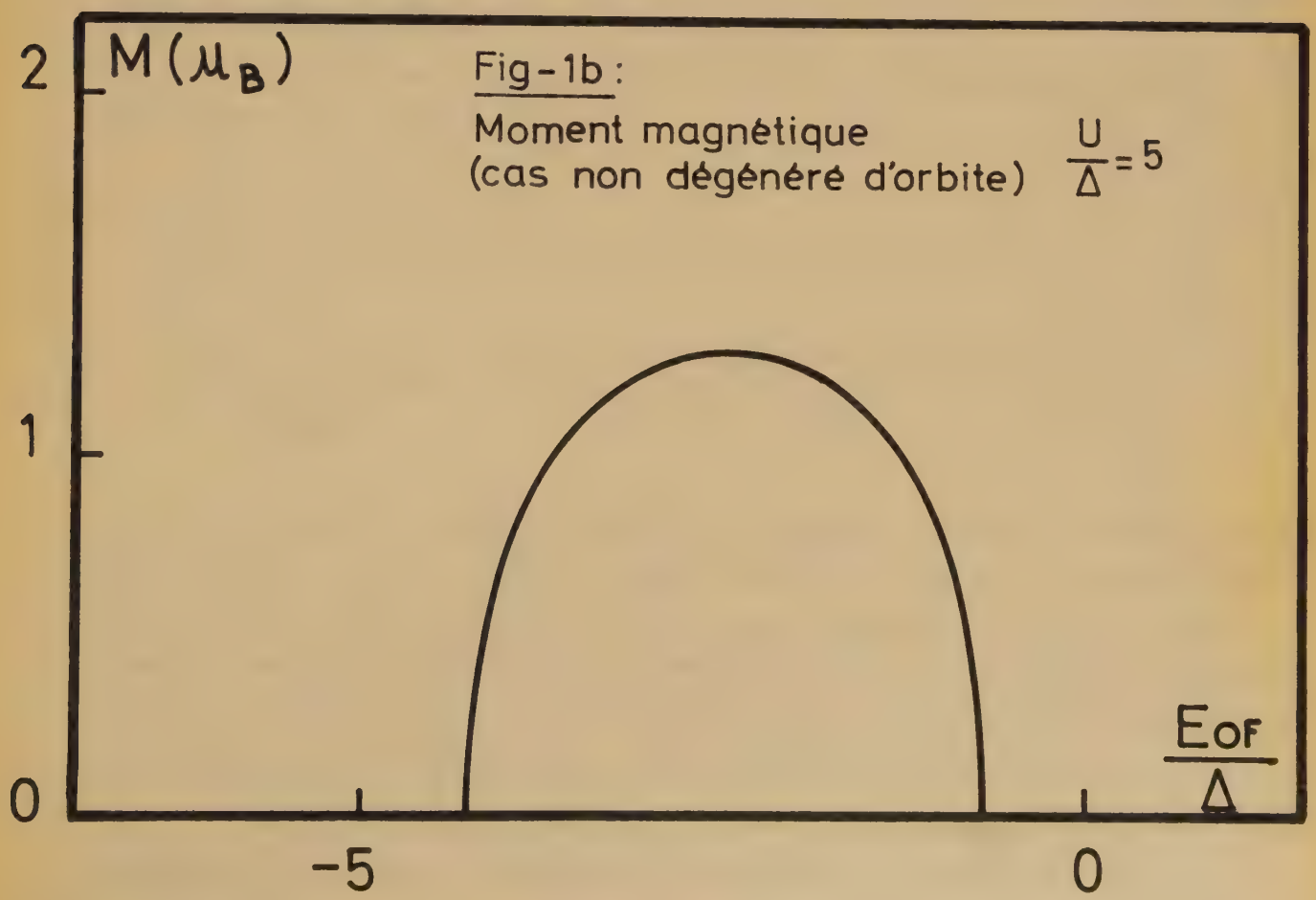


Fig-1b :
Moment magnétique (cas non dégénéré d'orbite) $\frac{U}{\Delta} = 5$

Ce système d'équations (4) peut avoir des solutions magnétiques ou non magnétiques. Si $E_o - E_F$ est grand, la solution est non magnétique. Si $E_o - E_F$ diminue, on obtient une solution magnétique, quand :

$$U\rho(E_F) = 1 \qquad (5)$$

analogue à la condition de Stoner pour l'apparition du ferromagnétisme dans une bande. Si $E_o - E_F$ diminue encore, le moment magnétique augmente ; enfin l'état devient presque plein et on a à nouveau une solution non magnétique (figure 1). La transition du cas non magnétique au cas magnétique est une transition du 2ème ordre, c'est-à-dire que l'on a une augmentation continue du moment magnétique, si E_o varie par rapport à E_F(sous l'influence de la pression par exemple).

2.2. - ETATS DEGENERES D'ORBITE.

Dans le cas d'états dégénérés d'orbite, l'Hamiltonien s'écrit (K. Yosida et al., 1965) :

$$H = \sum_k \varepsilon_k \tilde{n}_{k\sigma} + E_o \sum_{m,\sigma} \tilde{n}_{m\sigma} + \sum_{m,k,\sigma} (V_{km} C^*_{k\sigma} C_{m\sigma} + V_{mk} C^*_{m\sigma} C_{k\sigma})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,m',\sigma \\ (m\neq m')}} (U_{mm'} - J_{mm'}) \tilde{n}_{m\sigma} \tilde{n}_{m'\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'} \tilde{n}_{m\sigma} \tilde{n}_{m'-\sigma} \qquad (6)$$

où σ est le nombre quantique de spin et m le nombre quantique orbital de chaque état localisé. Pour un état de ℓ donné, m varie de $-\ell$ à $+\ell$ (le nombre ℓ est égal à 1 pour un état p, 2 pour un état d et 3 pour un état f). Les trois premiers termes représentent une extension triviale au cas dégénéré de l'Hamiltonien d'Anderson. Dans les deux derniers termes, on tient compte des intégrales de Coulomb $U_{mm'}$ et d'échange $J_{mm'}$ entre différentes orbitales.

On traite le problème dans l'approximation de Hartree-Fock en suivant la méthode d'Anderson. L'Hamiltonien à un électron de spin σ est :

$$H_\sigma = \sum_k \varepsilon_k \tilde{n}_{k\sigma} + \sum_m E_{m\sigma} \tilde{n}_{m\sigma} + \sum_{m,k} (V_{km} C^*_{k\sigma} C_{m\sigma} + V_{mk} C^*_{m\sigma} C_{k\sigma}) \quad (7)$$

où : $$E_{m\sigma} = E_o + \sum_{m' \neq m} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m'\sigma} + \sum_{m'} U_{mm'} n_{m'-\sigma} \quad (8)$$

Les éléments diagonaux de la fonction de Green $G^\sigma_{mm}(E) = \langle m\sigma \left| \frac{1}{E+is-H} \right| m\sigma \rangle$ sont simplement reliés à la densité d'états supplémentaire due au mélange de l'état $(m\sigma)$ avec les états du continuum :

$$\rho_{m\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{Im}\ G^\sigma_{mm}(E) \quad (9)$$

et les équations pour les fonctions de Green sont :

$$G^\sigma_{mm'}(E - E_{m'\sigma}) - \sum_k V_{km'} G^\sigma_{mk} = \delta_{mm'} \quad (10.a)$$

$$G^\sigma_{mk} (E - \varepsilon_k) - \sum_{m'} V_{m'k} G^\sigma_{mm'} = 0 \quad (10.b)$$

En général, $G^\sigma_{mm'}$ est différent de zéro pour m différent de m' à cause de l'effet de champ cristallin ; nous négligeons ici cet effet, ce qui est exact pour des surfaces d'énergie constante sphériques, par exemple pour une bande de conduction d'électrons libres. $G^\sigma_{mm'}$ peut alors s'écrire :

$$G^\sigma_{mm'} = \frac{\delta_{mm'}}{E - E_{m\sigma} - \Gamma + i\Delta} \quad (11)$$

avec Γ et Δ indépendants de l'orbitale considérée. On peut supposer (Anderson 1961) que Γ et Δ sont indépendants de l'énergie E et tenir compte de Γ en déplaçant l'énergie non perturbée E_o. La densité d'états supplémentaire introduite par l'état $(m\sigma)$ est :

$$\rho_{m\sigma}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\Delta^2 + (E - E_{m\sigma})^2} \quad (12)$$

Toute la discussion de ce cas est basée sur le système d'équations self-consistentes à température nulle :

$$\Delta \cot g\, \pi\, n_{m\sigma} = E_{oF} + \sum_{m'(\neq m)} (U_{mm'} - J_{mm'})\, n_{m'\sigma} + \sum_{m'} U_{mm'}\, n_{m'-\sigma} \qquad (13)$$

en comptant l'énergie E_o par rapport au niveau de Fermi :

$$E_{oF} = E_o - E_F \qquad (14)$$

Dans la partie suivante, on étudie les solutions des équations (13) en faisant varier E_{oF} ; la discussion de ces équations dépend des paramètres $U_{mm'}$, $J_{mm'}$ et Δ dont on détermine l'ordre de grandeur pour les différents cas physiques dans la partie 4.

2.3. - ENERGIE TOTALE.

La différence d'énergie entre l'alliage avec une impureté et le métal pur est la somme d'une contribution des électrons de conduction et d'une contribution des électrons localisés dans les états liés virtuels.

Dans l'approximation où Γ et Δ sont supposés indépendants de l'énergie, la contribution venant de la variation de la densité d'états des électrons de conduction due à l'introduction des niveaux liés virtuels est strictement nulle. Pour garder le nombre total d'électrons constant, il suffit donc de tenir compte du transfert des électrons localisés dans la bande de conduction à l'énergie de Fermi E_F, ce qui revient à compter les énergies à partir de E_F ; l'énergie totale à température nulle est* :

$$\mathcal{E} = \sum_{m,\sigma} \int_{-\infty}^{E_F} (E-E_F)\rho_{m\sigma}(E)dE - \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,m',\sigma \\ (m\neq m')}} (U_{mm'}-J_{mm'})n_{m\sigma}n_{m'\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{m,m'\sigma} U_{mm'}n_{m\sigma}n_{m'-\sigma} \qquad (15)$$

---

* Les intégrales intervenant dans cette expression (15) sont divergentes pour une densité d'états de forme lorentzienne ; en fait cette divergence n'existe pas physiquement, car on prend pour borne inférieure de l'intégrale le bas de la bande de conduction ; dans le cas physique où E_{oF} est très petit par rapport à la largeur de la bande de conduction, l'énergie totale est alors définie à une constante près, ce qui revient à prendre une origine arbitraire sur les courbes de l'énergie en fonction de E_{oF}.

Dans (15), le premier terme somme des énergies Hartree-Fock à un électron tient compte deux fois de l'énergie d'interaction ; il faut donc retrancher cette énergie (deuxième et troisième termes de (15)).

La dérivée de l'énergie totale $\mathcal{G}$ par rapport à E_{oF} est égale au nombre total d'électrons N localisés (ceci est vrai quelle que soit la forme de la densité d'états $\rho_{m\sigma}(E)$) :

$$\frac{d\mathcal{G}}{d\,E_{oF}} = N = \sum_{m,\sigma} n_{m\sigma} \qquad (16)$$

Le nombre total d'électrons localisés N et E_{oF} sont donc des variables conjuguées : N est la variable extensive et E_{oF} la variable intensive.

§ 3. - ETUDE DU CAS DEGENERE D'ORBITE

Avant d'étudier le cas réel d'un état de moment orbital ℓ donné, on discute le cas d'un état deux fois dégénéré d'orbite avec deux orbitales $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Ces orbitales peuvent être par exemple un doublet de composantes du moment orbital $\ell_z = +1$ et $\ell_z = -1$, ce qui représente le cas d'un état p dans un fort champ cristallin quadratique. Dans ce cas doublement dégénéré et dans l'approximation de Hartree-Fock à laquelle on se limite, on a une seule intégrale de Coulomb U et une seule intégrale d'échange J. Le système d'équations est alors :

$$\Delta \cot g\, \pi\, n_{m\sigma} = E_{oF} + U(n_{1-\sigma} + n_{2-\sigma}) + (U - J)n_{m'\sigma} \quad (\text{avec } m' \neq m) \qquad (17)$$

On étudie les solutions des équations (17) en faisant varier E_{oF}. On étudie d'abord le cas doublement dégénéré avec $J = 0$, puis le cas avec $J \neq 0$ et enfin on discute le cas réel d'un état de ℓ donné.

3.1. - DOUBLE DEGENERESCENCE ORBITALE DANS LE CAS OU J = 0.

Dans ce cas, le système d'équations (17) s'écrit :

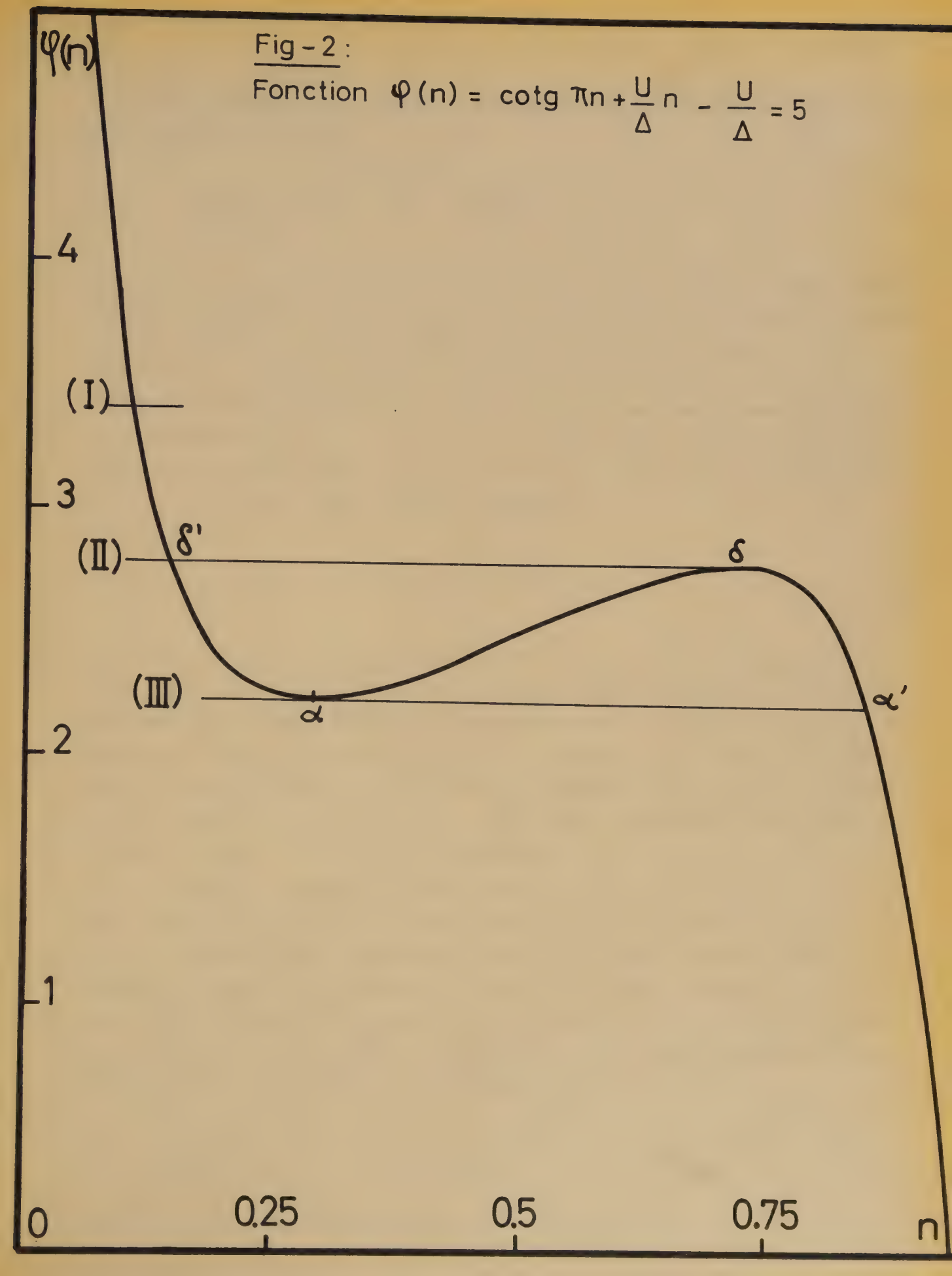
$$\varphi(n_{m\sigma}) = \cot g\, \pi\, n_{m\sigma} + \frac{U}{\Delta} n_{m\sigma} = \frac{E_{oF} + U\,N}{\Delta} \qquad (18)$$

où N est le nombre total d'électrons. Il est facile de faire une discussion graphique : les valeurs $n_{m\sigma}$ des nombres d'électrons sont données par l'intersection de la courbe $\varphi(n)$ et de la droite d'ordonnée $(E_{oF} + UN)/\Delta$ (figure 2).

3.1.1. - Apparition de magnétisme de spin et d'orbite.

Quand E_{oF} est très grand, les quatre orbitales sont presque vides et les nombres d'électrons $n_{m\sigma}$ égaux entre eux (position (I) sur la figure 2) : la solution est non magnétique.

Quand E_{oF} diminue, on atteint la condition de découplage ou d'apparition


φ(n)
Fig - 2 :
Fonction $\varphi(n) = \cot g\, \pi n + \frac{U}{\Delta} n - \frac{U}{\Delta} = 5$
4
(I)
3
(II)
δ'
δ
(III)
α
α'
2
1
0
0.25
0.5
0.75
n

du moment magnétique, où on sépare les orbitales de différentes valeurs de m et σ. Cette condition s'écrit :

$$\frac{\pi}{\sin^2 \pi\, n_o} = \frac{U}{\Delta} \qquad \text{ou} \qquad U\rho(E_F) = 1 \tag{19}$$

où n_o est le nombre d'électrons dans chaque orbitale et $\rho(E_F)$ la densité d'états d'une orbitale pour une direction de spin. Cette condition de découplage correspond au minimum α de la fonction $\varphi(n)$ sur la figure 2 et au point A sur la figure 3.a représentant le nombre total d'électrons N en fonction de E_{oF}. Au voisinage de cette condition, la solution des équations est obtenue en calculant les variations $\delta n_{m\sigma} = n_{m\sigma} - n_o$ des nombres d'électrons. Le système d'équations donne, en plus des solutions non magnétique ($n_{1+}=n_{2+}=n_{1-}=n_{2-}$) et magnétique de spin ($n_{1+}=n_{2+}\neq n_{1-}=n_{2-}$) une troisième solution :

$$\delta n_{1+} = \varepsilon \qquad \delta n_{1-} = \delta n_{2+} = \delta n_{2-} = -\varepsilon \tag{20}$$

Cette solution permet de séparer un état de m et σ bien déterminés des trois autres et il apparaît donc un moment magnétique de spin et d'orbite. Nous vérifierons par le calcul de l'énergie que cette solution est la plus stable. Au voisinage de cette condition, n_{1+} augmente, n_{2+} diminue, le nombre total d'électrons diminue et par suite E_{oF} augmente, quelle que soit la valeur de U/Δ à condition de prendre $U > \pi\Delta$: on a donc un changement dans le sens de variation de E_{oF} à la condition de découplage.

Après la condition de découplage, n_{1+} augmente en suivant la courbe de la figure 2 de α jusqu'à δ, tandis que n_{2+} diminue en suivant la courbe de α à δ' : le nombre total d'électrons N varie en suivant la courbe AKCE"D de la figure 3.a, alors que E_{oF} augmente d'abord de A à C puis diminue de C à D. Le point D de la figure 3.a correspond à la position (II) de la figure 2 (n_{1+} en δ et n_{2+} en δ') et pour ce point, l'orbitale $|1+\rangle$ est presque remplie, alors que les trois autres orbitales sont pratiquement vides.

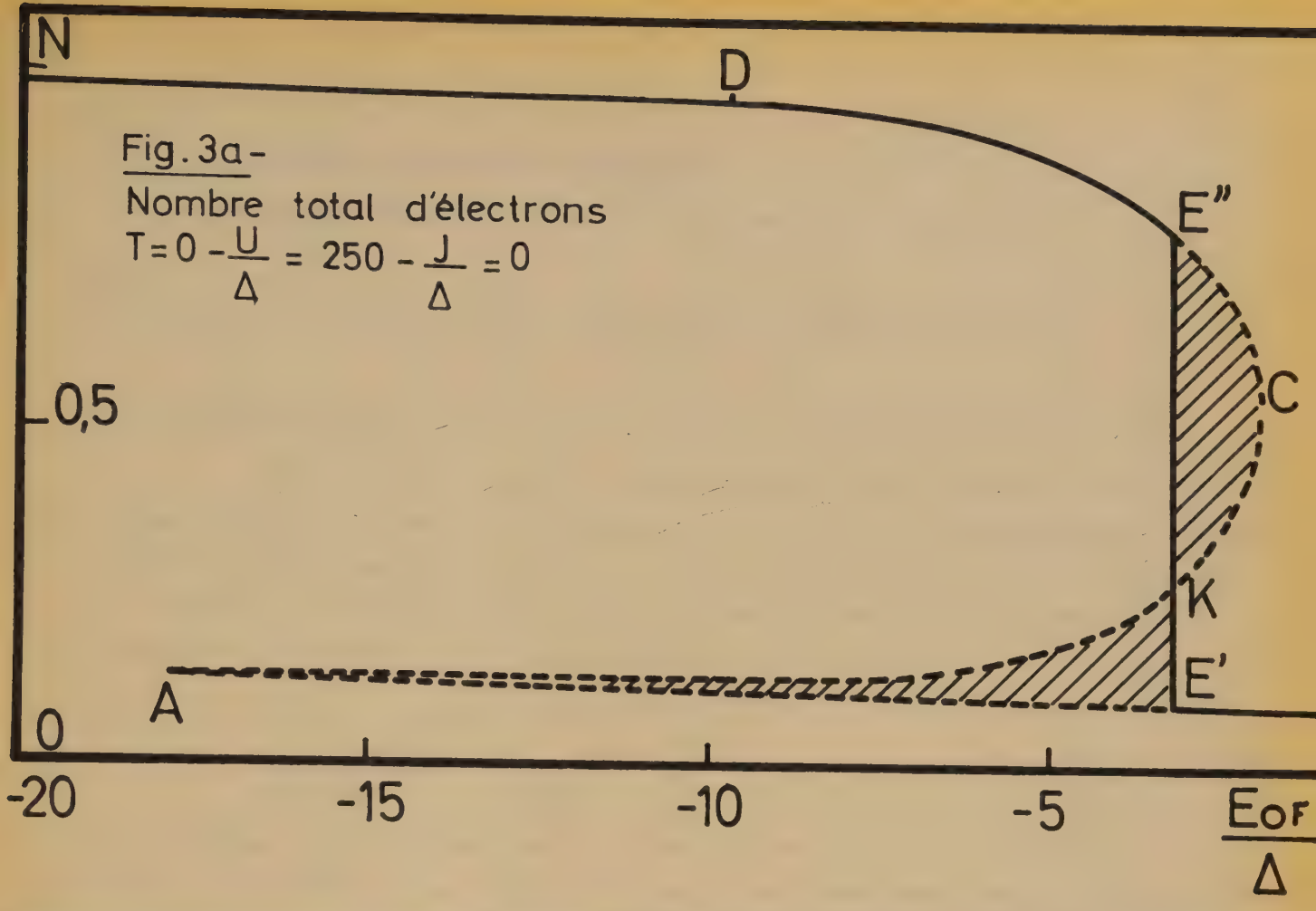


Fig. 3a -

Nombre total d'électrons

$T = 0 - \frac{U}{\Delta} = 250 - \frac{J}{\Delta} = 0$

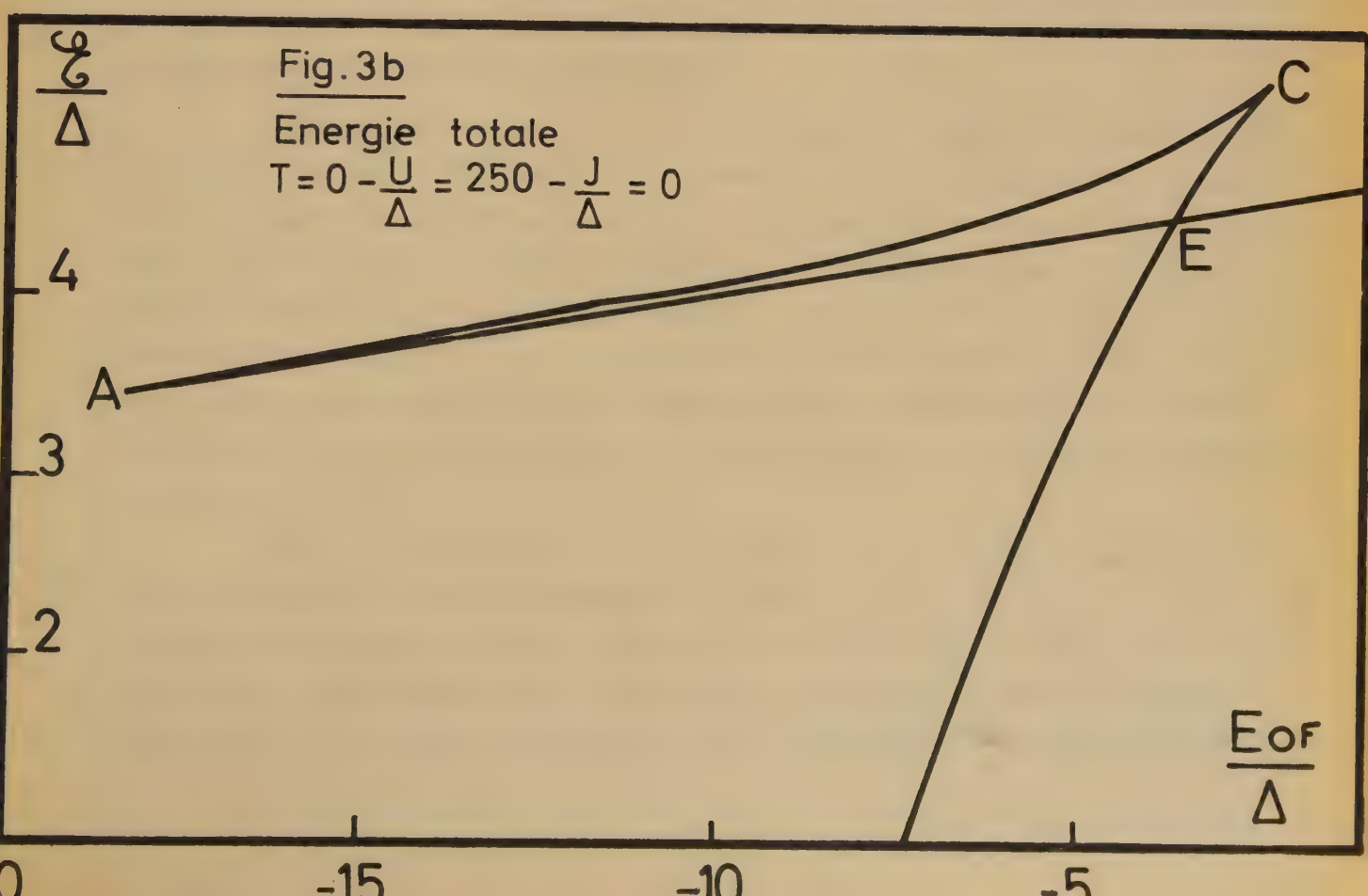


Fig. 3b

Energie totale

$T = 0 - \frac{U}{\Delta} = 250 - \frac{J}{\Delta} = 0$

3.1.2. - Energie et ordre de la transition.

L'énergie totale définie en 2.3. est :

$$\mathcal{E} = E_{oF}\, N + 3U\, n_{2+}(n_{1+} + n_{2+}) - \frac{\Delta}{\pi} \operatorname{Log} \sin \pi\, n_{1+} - \frac{3\Delta}{\pi} \operatorname{Log} \sin \pi\, n_{2+} \qquad (21)$$

dont la dérivée par rapport à E_{oF} est égale au nombre total d'électrons N.

La courbe de l'énergie en fonction de E_{oF} est tracée sur la figure 3.b ; cette courbe a deux points de rebroussement en A et C, correspondant aux changements du sens de variation de E_{oF}. Le point E sur la figure 3.b est repéré sur la courbe 3.a du nombre total d'électrons par les deux points E' et E". Les énergies des points E' et E" étant égales, on peut écrire :

$$\int_{E'AKCE"} d\mathcal{E} = \int_{E'AKCE"} N\, d\, E_{oF} = 0 \qquad (22)$$

et les deux aires limitées par la courbe E'AK et la droite E'K d'une part et par la courbe KCE" et la droite KE" d'autre part sont donc égales (aires hachurées sur la figure 3.a). Cette propriété est déjà bien connue dans le diagramme de Clapeyron pour l'équilibre liquide-vapeur.

Pour les valeurs de E_{oF} plus grandes que la valeur de E_{oF} du point E, la solution non magnétique est la plus stable ; pour les valeurs plus petites de E_{oF}, la solution magnétique de spin et d'orbite est la plus stable. Le nombre total d'électrons N et le moment magnétique sont discontinus au point E ; on a donc une transition du ler ordre au point E, quelle que soit la valeur de U, à condition de prendre $U > \pi\Delta$. De plus, on voit facilement que cette solution est la plus stable des solutions de Hartree-Fock : son énergie est, en effet, inférieure à l'énergie de la solution non magnétique et de la solution magnétique de spin.

Enfin, il est intéressant de calculer dans l'approximation où $U >> \Delta$ le saut du nombre total d'électrons à la transition. Dans ce cas, le nombre total d'électrons passe d'une valeur voisine de zéro à une valeur voisine de 1, ce qui correspond au remplissage de l'orbitale $|1+\rangle$, les autres orbitales restant pratiquement vides. Dans cette approximation, le nombre total avant la transition

est égal à :

$$N = 4n_{1+} \sim \frac{4}{\sqrt{3\pi\left(\frac{U}{\Delta}\right)}} \tag{23}$$

tandis qu'après la transition, le nombre total est égal à :

$$N \sim n_{1+} \sim 1 - \frac{1}{\text{Log}\,\frac{U}{9\Delta}} \tag{24}$$

et le saut du nombre total d'électrons tend vers 1 pour $\frac{U}{\Delta}$ très grand.

Sur les figures 3.a et 3.b, on a tracé le nombre total et l'énergie totale en fonction de E_{oF} pour une grande valeur de U : U = 250 Δ.

Dans l'approximation de Hartree-Fock, on ne peut calculer que la composante M du moment magnétique le long de l'axe Oz :

$$M = \mu_B < \ell_z + 2s_z > \tag{25}$$

ce qui donne ici :

$$M = 2\mu_B(n_{1+} - n_{2-}) \tag{26}$$

Le moment magnétique M est donné en fonction de E_{oF} pour U = 250 Δ sur la figure 4.

3.1.3. - Solution des équations self-consistentes après la première transition.

Quand E_{oF} diminue après la transition, n_{1+} augmente en suivant la courbe de la figure 2 de δ à α' et n_{2+} augmente en suivant la courbe de δ' à α, jusqu'à ce que n_{2+} atteigne la deuxième condition de découplage donnée par :

$$\frac{\pi}{\sin^2 \pi\, n_{2+}} = \frac{U}{\Delta} \tag{27}$$

Cette deuxième condition de découplage correspond encore au minimum α de la courbe sur la figure 2 (position III) et permet de séparer l'orbitale $|2+\rangle$

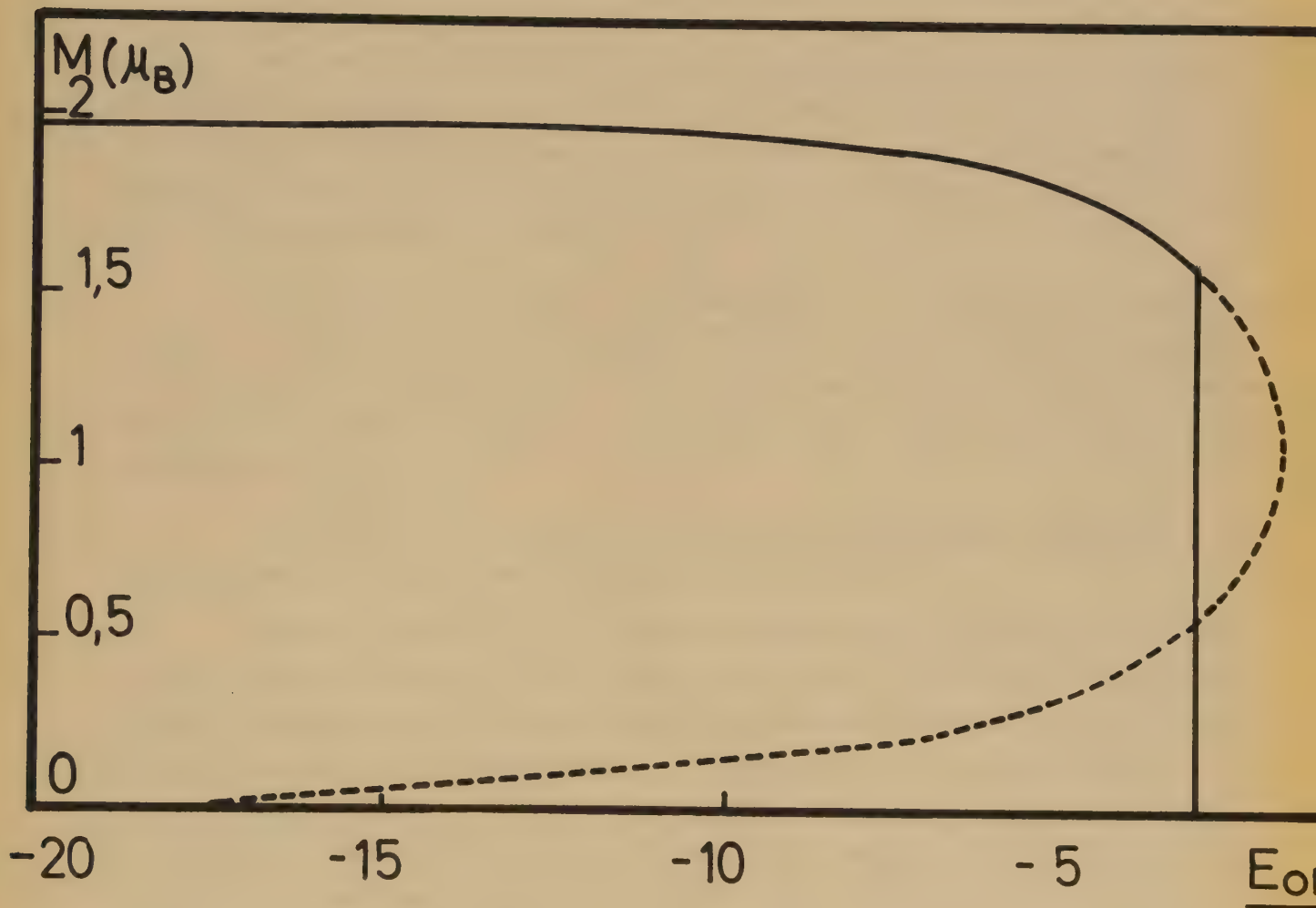


Fig - 4 :

Moment magnétique. $T = 0 - \frac{U}{\Delta} = 250 - \frac{J}{\Delta} = 0$

des deux autres orbitales de spin - ; la solution au voisinage de cette condition est donc (au ler ordre en ε) :

$$\delta n_{2+} = \varepsilon \qquad \delta n_{1-} = \delta n_{2-} = -\varepsilon \qquad \delta n_{1+} = 0 \qquad (28)$$

et E_{oF} change de sens de variation à cette condition de découplage. Après cette transition, n_{2+} augmente en suivant la courbe de la figure 2 de α à δ, n_{1+} diminue de α' à δ et n_- diminue de α à δ'. Quand n_{1+} et n_{2+} atteignent le maximum δ de $\varphi(n)$, les deux orbitales de spin + se réunissent et il ne subsiste alors qu'un magnétisme de spin ($n_{1+} = n_{2+} \neq n_{1-} = n_{2-}$).

Finalement, on a donc une transition du ler ordre d'un cas magnétique de spin et d'orbite à un cas magnétique de spin ; cette transition correspond au remplissage de l'orbitale $|2+\rangle$, le remplissage des autres orbitales restant pratiquement inchangé et le saut ΔN du nombre total d'électrons à la transition augmente avec U/Δ.

La symétrie entre les électrons et les trous permet d'obtenir la solution des équations après cette deuxième transition.

Dans le cas où $U >> \Delta$, à chaque transition du ler ordre, le nombre total d'électrons augmente d'une valeur voisine de l'unité. Entre ces transitions, l'impureté reste dans une configuration bien déterminée avec un nombre total d'électrons pratiquement égal à un nombre entier (configuration ℓ^n), pendant un intervalle en énergie de l'ordre de U (grand par rapport à Δ). On voit donc que de telles configurations sont très stables. Sur la figure 5, on a tracé N en fonction de E_{oF} pour une très grande valeur de U : $U = 250\ \Delta$.

Si U diminue, les sauts du nombre total d'électrons N diminuent et tendent vers zéro pour $U = \pi\ \Delta$. Quand U n'est pas très grand par rapport à Δ, le nombre N augmente régulièrement entre chaque transition. La figure 6 montre par exemple le cas : $U = 5\ \Delta$.

3.2. - DOUBLE DEGENERESCENCE OPBITALE DANS LE CAS OU $J \neq 0$.

L'introduction de l'intégrale d'échange J modifie les résultats précédents ; d'une part on peut avoir des solutions uniquement magnétiques de

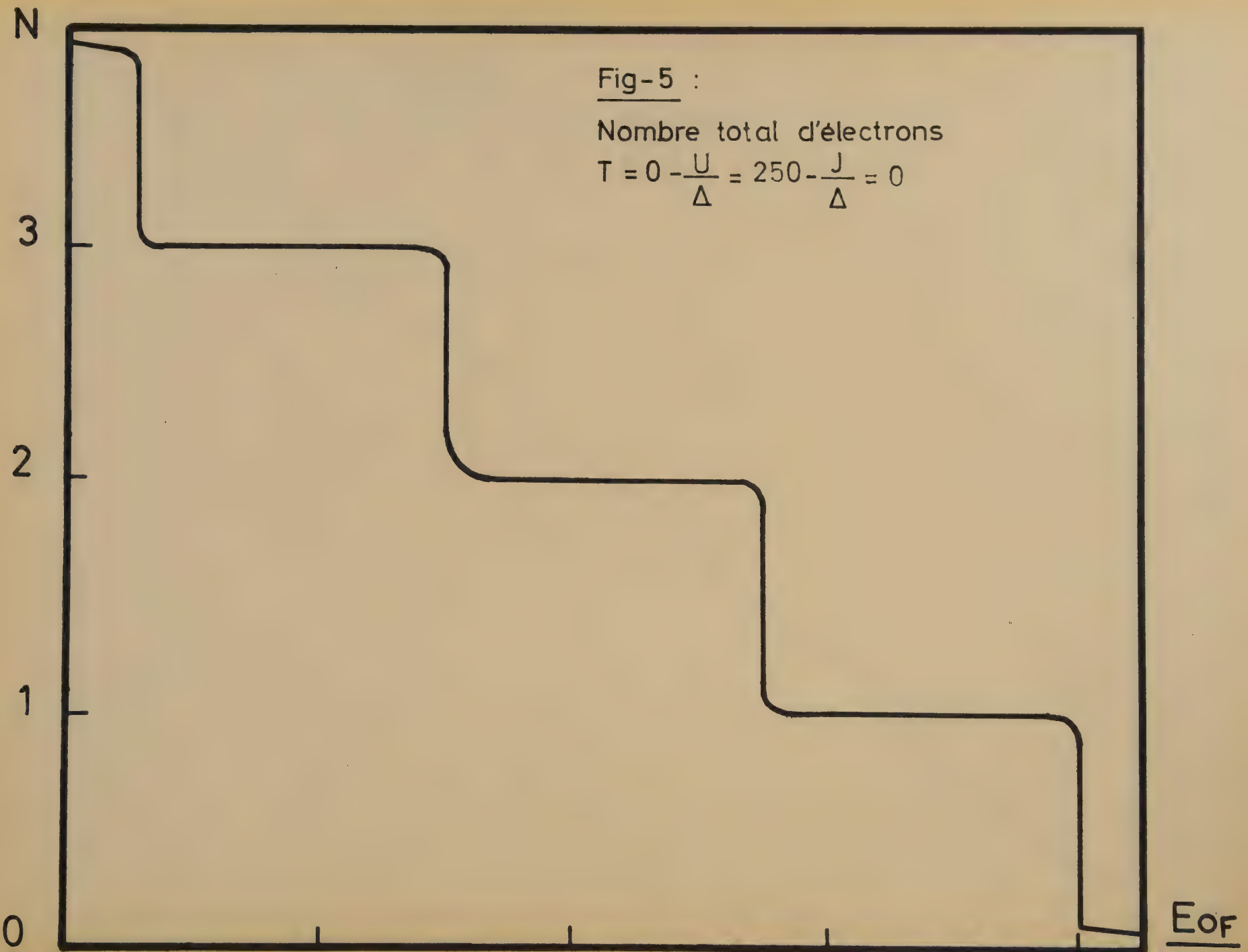


Fig-5 :

Nombre total d'électrons

$T = 0 - \frac{U}{\Delta} = 250 - \frac{J}{\Delta} = 0$

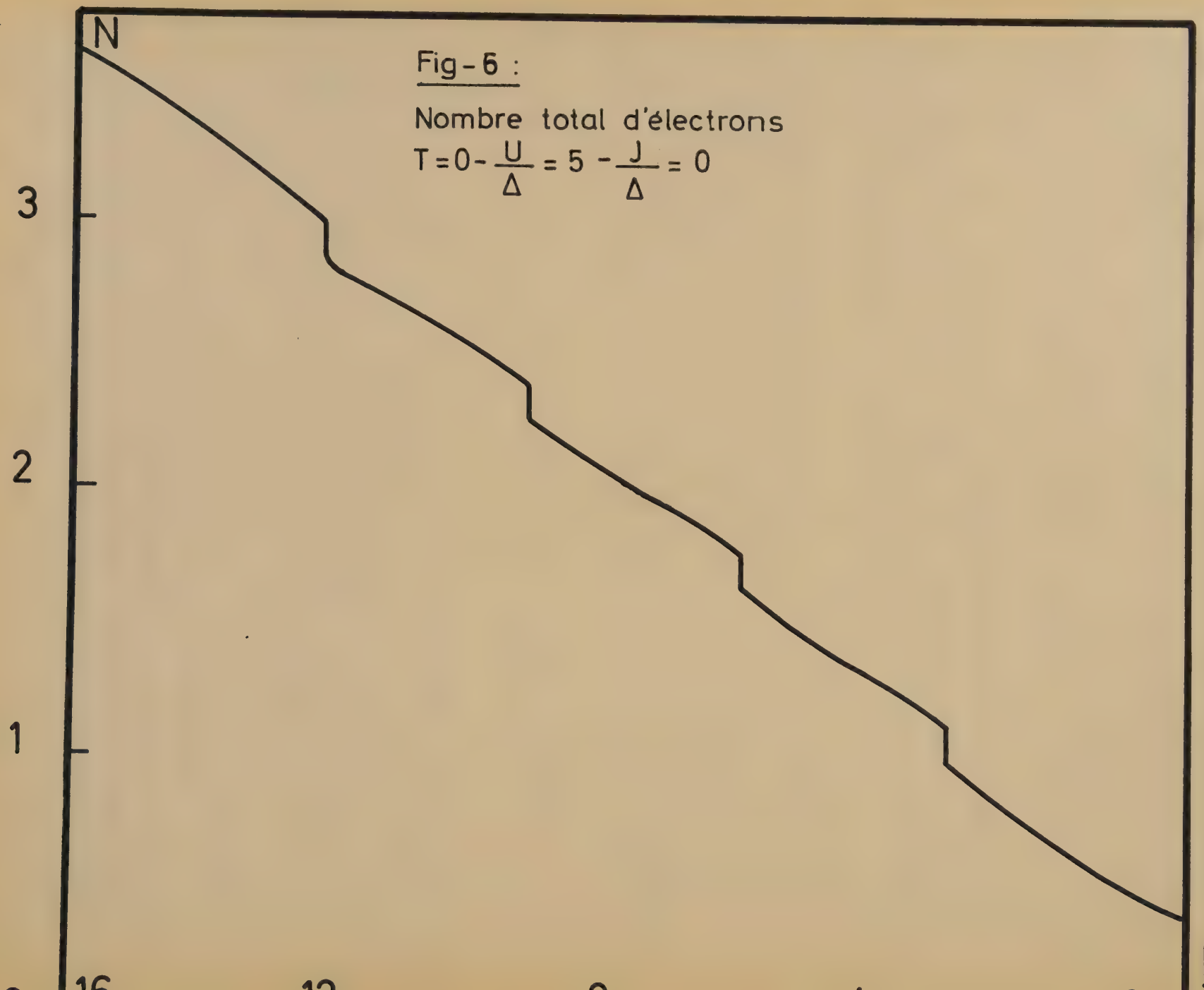


Fig-6 :

Nombre total d'électrons

$T = 0 - \frac{U}{\Delta} = 5 - \frac{J}{\Delta} = 0$

spin ou des solutions magnétiques de spin et d'orbite ; d'autre part l'ordre des transitions dépend des valeurs respectives de U et de J. La discussion de ce cas est basée sur le système d'équations (17).

Nous étudions d'abord le cas où U et J sont très grands par rapport à Δ et U > J.

Quand E_{oF} est très grand, on a encore une solution non magnétique avec les quatre nombres $n_{m\sigma}$ d'électrons égaux. Au contraire, quand E_{oF} diminue, on a deux conditions de découplage distinctes. On atteint d'abord, en diminuant E_{oF}, la condition d'apparition d'un moment magnétique de spin où on sépare les orbitales de spin + ($n_{1+} = n_{2+}$) des orbitales de spin - ($n_{1-} = n_{2-}$) ; cette condition est donnée par :

$$\frac{\pi}{\sin^2 \pi n_s} = \frac{U + J}{\Delta} \qquad \text{ou } (U + J)\, \rho(E_F) = 1 \tag{29}$$

n_s est le nombre d'électrons dans chaque orbitale et $\rho(E_F)$ la densité d'états d'une orbitale pour une direction de spin (point A sur les figures 7). Après cette condition de découplage, E_{oF} continue à diminuer, comme le montrent les calculs de l'appendice I.a ; il y a donc augmentation continue du moment magnétique et du nombre total d'électrons. La transition du cas non magnétique au cas magnétique de spin est une transition du 2ème ordre et la solution est ensuite magnétique de spin.

Quand E_{oF} diminue encore, on atteint une autre condition qui permet de séparer les orbitales $|1+\rangle$ et $|2+\rangle$ de même spin et il apparaît une contribution orbitale au moment magnétique : on a alors $n_{1+} \neq n_{2+} \neq n_{1-} = n_{2-}$. Cette condition de découplage orbitale s'écrit alors :

$$\frac{\pi}{\sin^2 \pi n_{o+}} = \frac{U - J}{\Delta} \qquad \text{ou } (U - J)\, \rho_+(E_F) = 1 \tag{30}$$

où n_{o+} est le nombre d'électrons dans les orbitales de spin + et $\rho_+(E_F)$ la densité d'états d'une orbitale pour la direction de spin + (point B sur les figures 7).

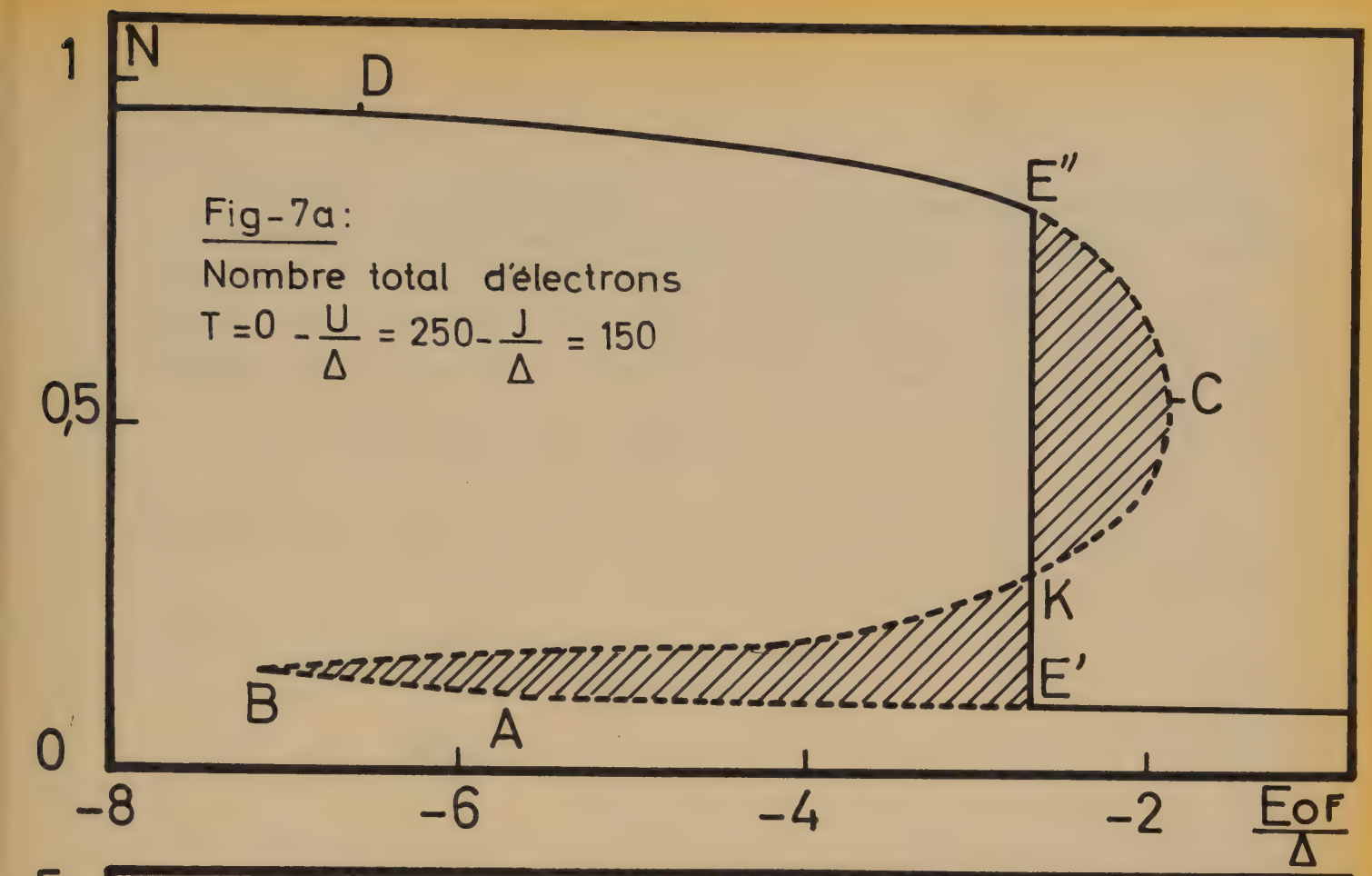


Fig-7a :

Nombre total d'électrons

$T = 0 - \frac{U}{\Delta} = 250 - \frac{J}{\Delta} = 150$

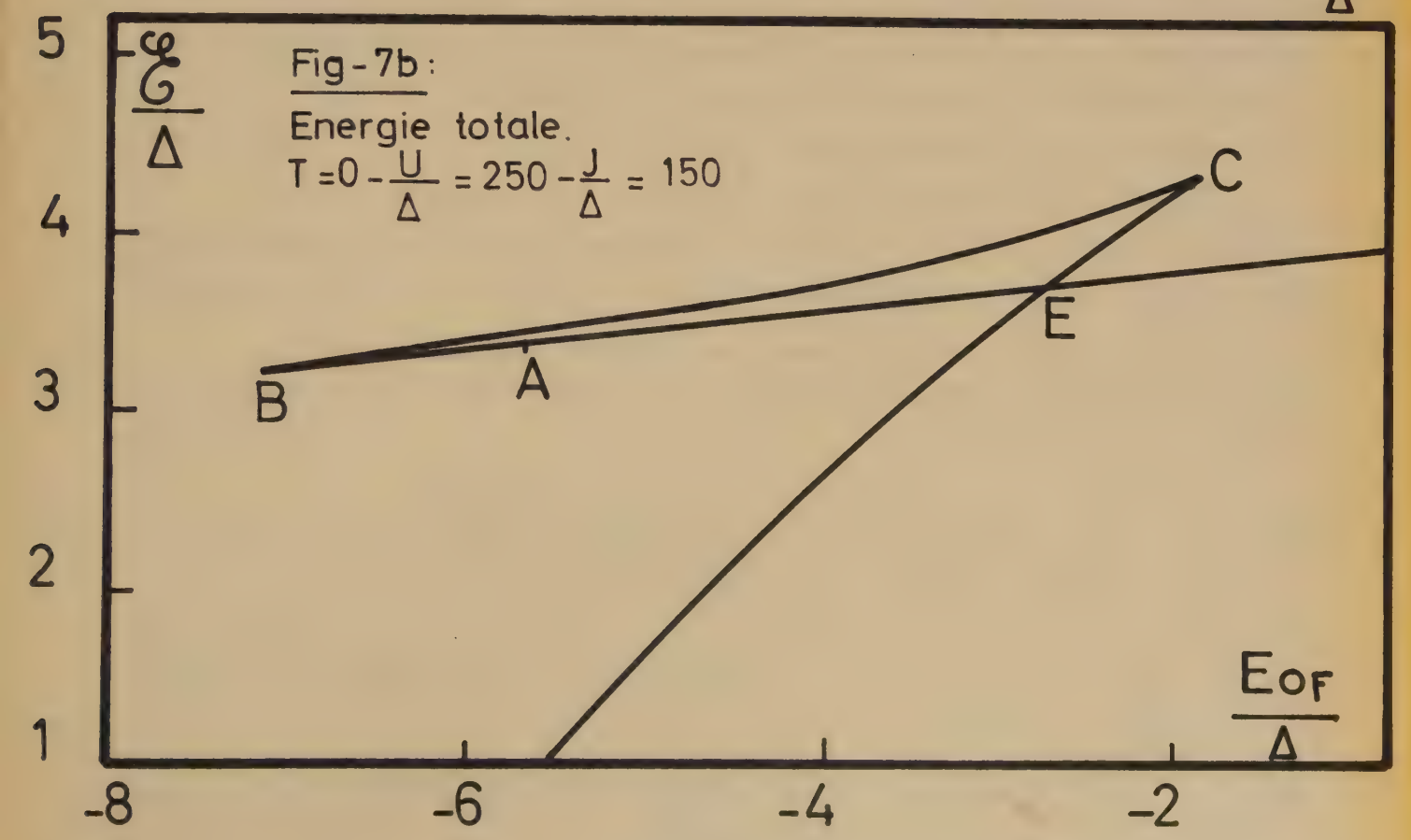


Fig-7b :

Energie totale.

$T = 0 - \frac{U}{\Delta} = 250 - \frac{J}{\Delta} = 150$

Dans le cas étudié ici ($U > J \gg \Delta$), E_{oF} change de sens de variation à la condition de découplage et la transition est du 1er ordre, comme le montrent les calculs de l'appendice I.b. Après cette condition, N varie avec E_{oF} en suivant la courbe BKCE"D de la figure 7.a. (Les coordonnées des points caractéristiques des courbes 7 sont données dans l'appendice I.c).

L'énergie totale est égale à :

$$\mathcal{G} = E_{oF}\cdot N + (U - J)(n_{1+}\, n_{2+} + n_-^2) + 2\, U n_-(n_{1+} + n_{2+}) - \frac{\Delta}{\pi}\,\mathrm{Log}\,\sin \pi\, n_{1+} - \frac{\Delta}{\pi}\,\mathrm{Log}\,\sin \pi\, n_{2+} - \frac{2\Delta}{\pi}\,\mathrm{Log}\,\sin \pi\, n_- \tag{31}$$

$$\text{et} \qquad \frac{d\mathcal{G}}{d\,E_{oF}} = N \tag{32}$$

La variation de l'énergie $\mathcal{G}$ avec E_{oF} est qualitativement la même que dans la partie précédente et la valeur de E_{oF} à la transition est encore déterminée par l'égalité des énergies des solutions magnétique et non magnétique (figure 7.b). On a de même l'égalité des aires hachurées de la figure 7.a.

La transition du 1er ordre fait passer le nombre total d'électrons d'une valeur presque nulle à une valeur voisine de l'unité, ce qui correspond au remplissage de l'orbitale $|1+\rangle$, les autres orbitales restant pratiquement vides.

Il est intéressant de calculer, dans la limite où U et J sont grands par rapport à Δ, le nombre total d'électrons en E' et E". Le nombre total en E' est égal à :

$$N = 4n_{1+} \simeq \frac{4}{\sqrt{\pi\left(\frac{3U - J}{\Delta}\right)}} \tag{33}$$

tandis que le nombre total en E" est égal à :

$$N \simeq n_{1+} \simeq 1 - \frac{1}{\mathrm{Log}\left[\frac{U^2(U - J)}{(3U - J)^2\Delta}\right]} \tag{34}$$

Le saut du nombre total d'électrons tend vers 1 pour U/Δ et J/Δ très grands.

Il est d'ailleurs remarquable que, dans cette approximation, les principaux résultats ne dépendent pratiquement pas de la valeur exacte des quantités U/Δ et J/Δ. Sur les figures 8 et 9, on a tracé les nombres d'électrons dans les différentes orbitales et le moment magnétique en fonction de E_{oF} pour U = 250 Δ et J = 150 Δ. Enfin, sur la figure 10, on a tracé la densité d'états dans les différents cas, non magnétique, magnétique de spin et magnétique de spin et d'orbite.

Dans le cas où U et J ne sont pas très grands par rapport à Δ, on peut déterminer la solution la plus stable en fonction de E_{oF} et l'ordre de la transition. Les calculs sont faits dans l'appendice I.b et les résultats sont portés en fonction de U et J sur la figure 11 :

- la région (I) correspond au cas discuté en détail dans cette section*.
- Pour les valeurs de U et J de la région (II), il n'y a plus de transition du 1er ordre, mais apparition graduelle (transitions du 2ème ordre) de magnétisme de spin, puis de magnétisme orbital quand E_{oF} diminue.
- Dans la région (III), il n'existe que du magnétisme de spin (moment orbital bloqué) et la transition est du 2ème ordre. Ce cas correspond exactement aux conditions :

$$U - J < \pi \Delta < U + J \qquad (35)$$

- Enfin, dans la région IV, la solution n'est pas magnétique, quelle que soit la valeur de E_{oF}.

---

*Dans la région (I), pour les valeurs de U et J très voisines de la région (II), on trouve en toute rigueur une autre possibilité pour l'apparition de magnétisme et l'ordre des transitions : quand E_{oF} diminue, on a d'abord apparition graduelle (transition du 2ème ordre) de magnétisme de spin, puis une transition du 1er ordre faisant passer de cette solution magnétique de spin à une solution magnétique de spin et d'orbite ; dans ce cas, il subsiste une solution magnétique de spin stable avant la transition du 1er ordre. La discontinuité de N à la transition du 1er ordre est petite et tend vers zéro à la limite des régions (I) et (II).

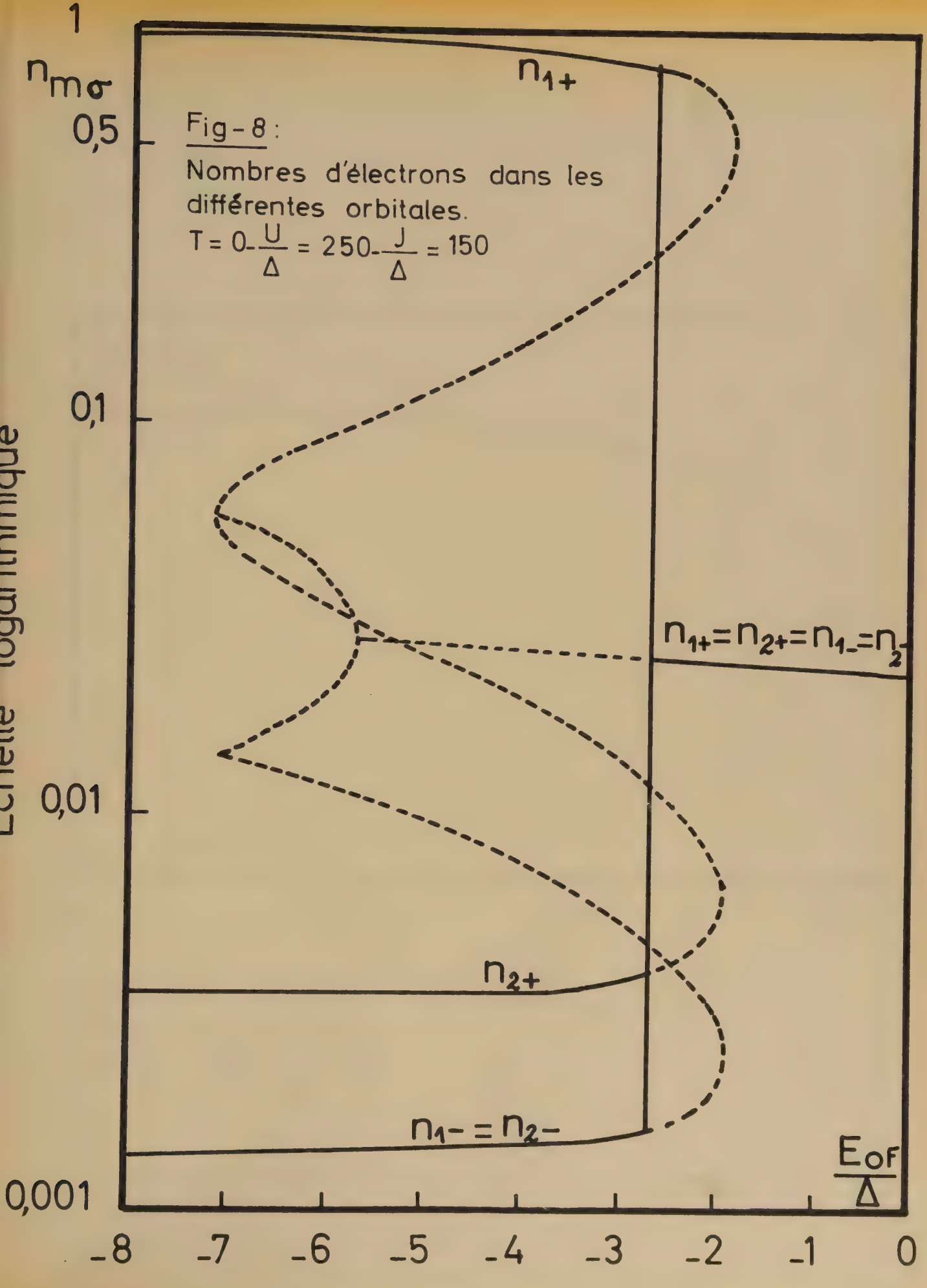


Fig - 8 :

Nombres d'électrons dans les différentes orbitales.

$T = 0 - \frac{U}{\Delta} = 250 - \frac{J}{\Delta} = 150$

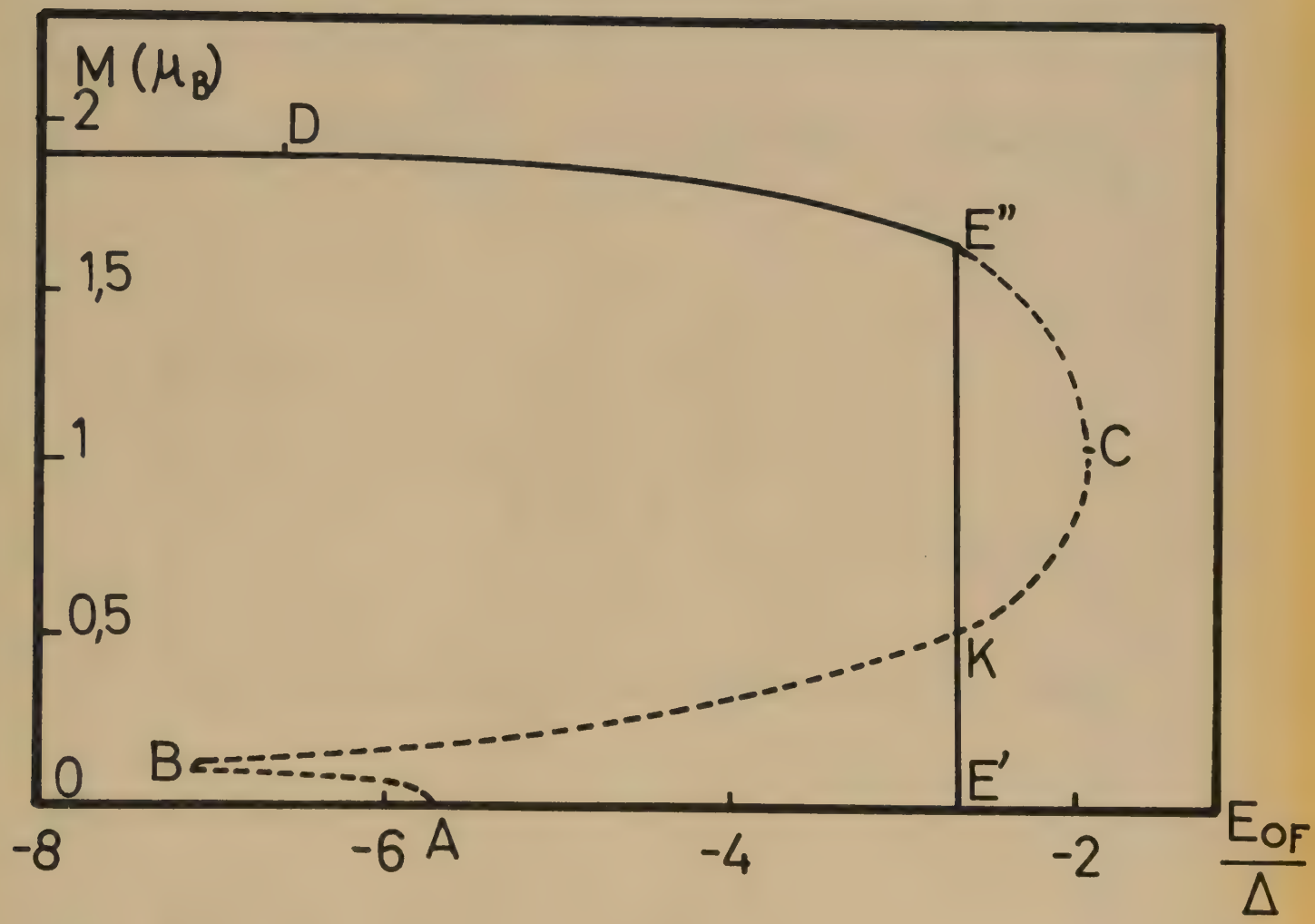
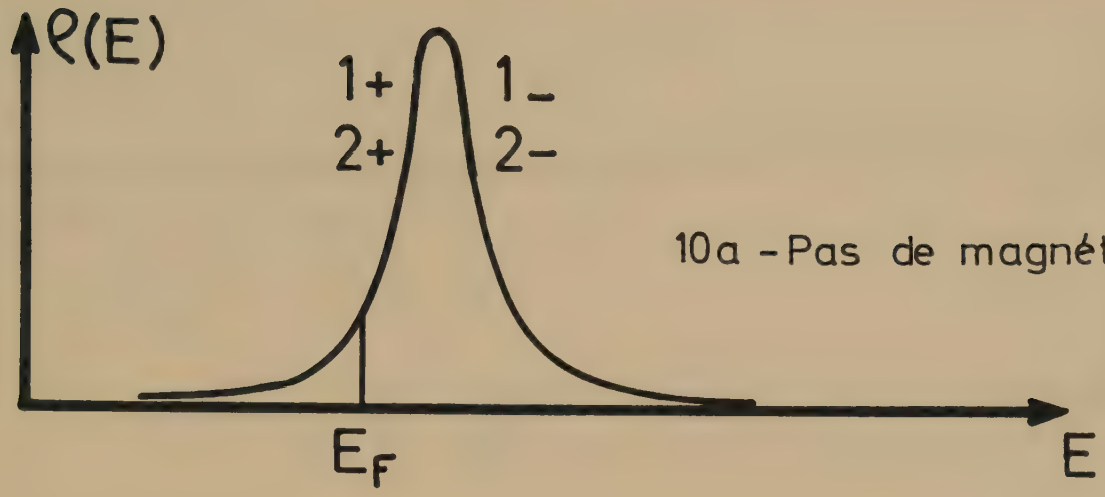


Fig-9 :

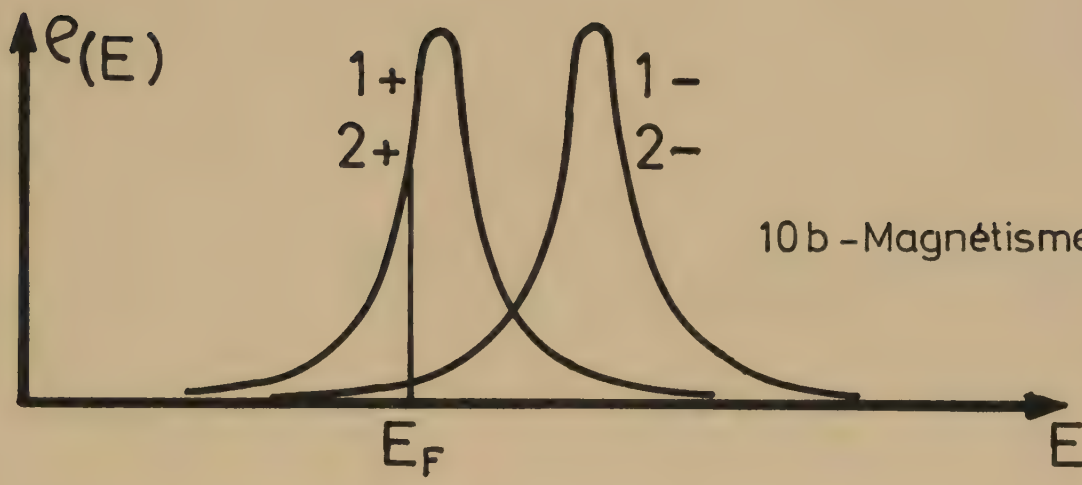
Moment magnétique
$T = 0 - \frac{U}{\Delta} = 250 - \frac{J}{\Delta} = 150$

Fig- 10

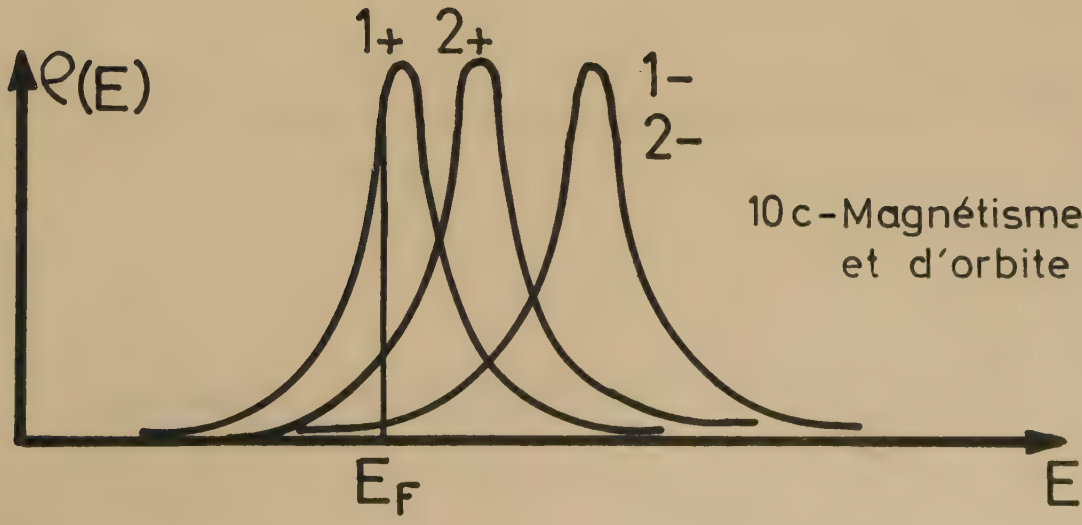
Densité d'états



10a - Pas de magnétisme



10b - Magnétisme de spin



10c - Magnétisme de spin et d'orbite.

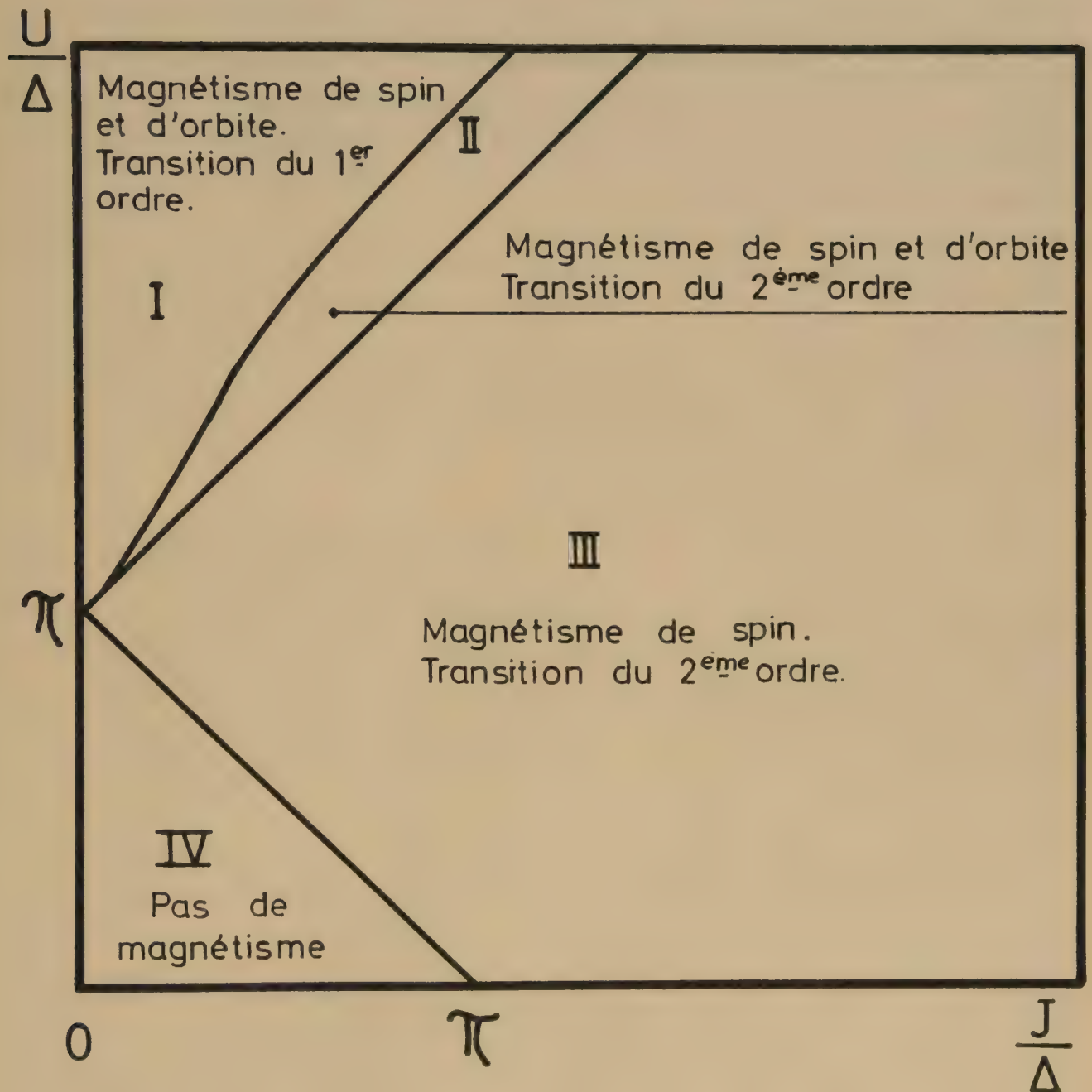


Fig-11 :

Discussion en fonction de $\frac{U}{\Delta}$ et $\frac{J}{\Delta}$

Finalement, on étudie la solution des équations self-consistentes après la première transition dans l'approximation où U et J sont très grands par rapport à Δ (région (I) de la figure 11). Le nombre total d'électrons N reste pratiquement constant et égal à 1 pendant un grand intervalle en énergie de l'ordre de U - J ; l'impureté reste alors dans une configuration bien déterminée avec un nombre total d'électrons pratiquement entier. La seconde transition correspondant au remplissage de l'orbitale $|2+\rangle$ est du 1er ordre quand U est nettement supérieur à J et devient du 2ème ordre quand J se rapproche de U . Cependant, même dans ce dernier cas, le nombre total d'électrons N augmente d'une unité dans un intervalle en énergie de l'ordre de quelques Δ. Après cette seconde transition, il ne subsiste qu'un magnétisme de spin pendant un grand intervalle de l'ordre de U + J. Enfin, la symétrie entre les électrons et les trous permet d'obtenir les solutions des équations après cette deuxième transition. La figure 12 montre la variation de N avec E_{oF} pour U = 250Δ et J = 150 Δ.

3.3. - DEGENERESCENCE ORBITALE REELLE.

Dans cette partie, nous généralisons les résultats précédents pour le cas réel d'un état de ℓ donné, puis nous étudions l'influence du couplage spin-orbite. Pour un état de ℓ donné, la composante $m = \ell_z$ varie de $-\ell$ à $+\ell$ et la dégénérescence totale est $2(2\ell+1)$. La discussion est basée sur le système d'équations self-consistentes :

$$\Delta \cot g\, \pi\, n_{m\sigma} = E_{oF} + \sum_{\substack{m'=-\ell \\ (m'\neq m)}}^{+\ell} (U_{mm'} - J_{mm'})\, n_{m'\sigma} + \sum_{m'=-\ell}^{+\ell} U_{mm'}\, n_{m'-\sigma} \qquad (36)$$

3.3.1. - Approximations pour $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$.

Les intégrales de Coulomb $U_{mm'}$ et d'échange $J_{mm'}$ s'écrivent (J.C. Slater 1960) :

$$U_{mm'} = F_o + \sum_{k=1}^{k=\ell} a_{2k}(m,m')\, F_{2k} \qquad (37.a)$$

$$J_{mm'} = \sum_{k=1}^{k=\ell} b_{2k}(m,m')\, F_{2k} \qquad (37.b)$$

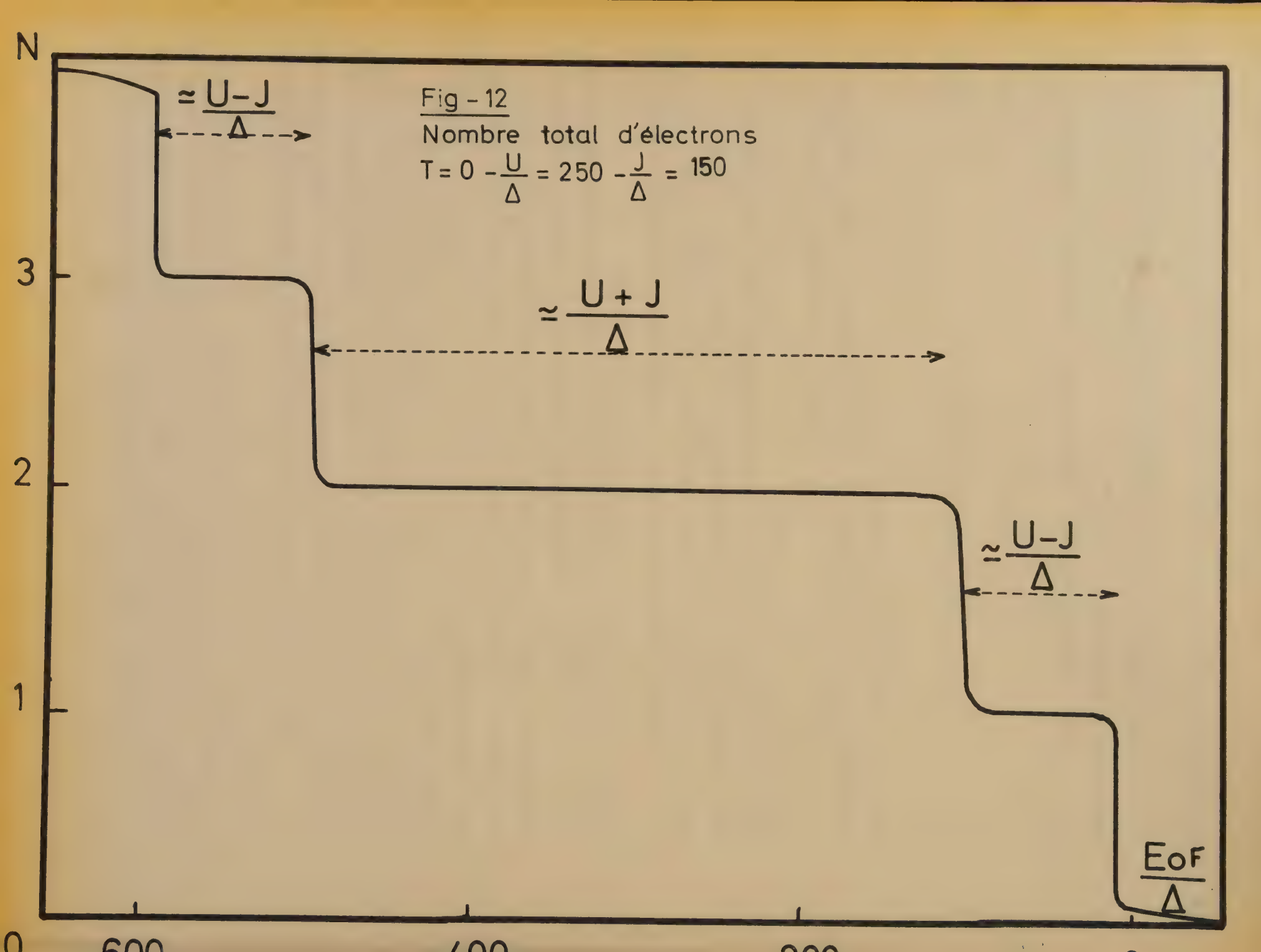


Fig - 12

Nombre total d'électrons

$T = 0 - \frac{U}{\Delta} = 250 - \frac{J}{\Delta} = 150$

Les coefficients $a_{2k}(m,m')$ et $b_{2k}(m,m')$ sont des coefficients géométriques ne dépendant que de la partie angulaire de la fonction d'onde de l'état considéré et dependant uniquement des nombres quantiques ℓ, m et m'. Au contraire, les intégrales de Slater F_{2k} sont indépendantes de m et m' et ne dépendent que de la partie radiale de la fonction d'onde.

Pour résoudre simplement ce système d'équations self-consistentes, on est tenté d'utiliser l'approximation classique qui consiste à prendre toutes les intégrales de Coulomb $U_{mm'}$ égales à U et toutes les intégrales d'échange $J_{mm'}$ égales à J. Cette approximation est souvent utilisée pour décrire les cas non magnétique et magnétique de spin et est justifiée dans ces deux cas, car les nombres d'électrons $n_{m\sigma}$ sont alors indépendants de m et seules interviennent dans les équations (36) les deux sommes $\sum_{m'} U_{mm'}$ et $\sum_{m'} J_{mm'}$ qui sont indépendantes de l'orbitale m considérée. Ce n'est plus le cas quand on étudie les solutions magnétiques de spin et d'orbite et on ne peut plus remplacer les intégrales $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$ par leurs valeurs moyennes : en particulier, cette approximation conduit à des résultats faux au voisinage de la condition de découplage orbital ; il faut donc utiliser les formules (37) pour $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$.

On peut cependant simplifier la résolution du système d'équations (36) ; on sait, en effet, que les valeurs de $a_{2k}(m,m')\,F_{2k}$ et $b_{2k}(m,m')\,F_{2k}$ pour $k > 1$ sont beaucoup plus petites que les valeurs de F_o, $a_2(m,m')F_2$ et $b_2(m,m')F_2$ dans le cas des états d et f, car les coefficients $a_{2k}(m,m')$ et $b_{2k}(m,m')$ diminuent beaucoup quand k augmente.

On peut négliger ces termes et écrire les intégrales $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$ en fonction des seules intégrales F_o et F_2 (ce résultat est exact pour un état de $\ell = 1$ et approché pour un état de $\ell > 1$) :

$$U_{mm'} = F_o + a_2(m,m')F_2 \qquad (38.a)$$

$$J_{mm'} = b_2(m,m')F_2 \qquad (38.b)$$

Cette approximation est justifiée, car elle respecte les règles de somme sur les intégrales $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$.

Les intégrales de Slater F_{2k} ont été calculées pour des atomes du

groupe du fer (J.C. Slater, 1960) et de terres rares (A.J. Freeman et al., 1962) dans l'approximation de Hartree-Fock par une méthode variationnelle ; nous avons calculé de plus l'intégrale F_o pour les terres rares et les valeurs de F_{2k} des terres rares sont données dans l'appendice II.

3.3.2. - Discussion des équations self-consistentes.

La discussion des équations self-consistentes (36) en fonction de F_o et F_2 est semblable à la discussion des équations (17) en fonction de U et J. Quand E_{oF} diminue, on retrouve successivement une solution non magnétique, puis une solution magnétique de spin et enfin une solution magnétique de spin et d'orbite.

La condition de découplage de spin analogue à la condition (29) s'écrit maintenant :

pour un état p ($\ell = 1$) $\left(F_o + \frac{2F_2}{5}\right) \rho(E_F) = 1$ (39.a)

pour un état d ($\ell = 2$) $\left(F_o + \frac{2F_2}{7}\right) \rho(E_F) = 1$ (39.b)

pour un état f ($\ell = 3$) $\left(F_o + \frac{4F_2}{15}\right) \rho(E_F) = 1$ (39.c)

La condition de découplage d'orbite analogue à la condition (30) s'écrit maintenant :

pour un état p ($\ell = 1$) $\left(F_o - \frac{F_2}{5}\right) \rho_+(E_F) = 1$ (40.a)

pour un état d ($\ell = 2$) $\left(F_o + \frac{F_2}{7}\right) \rho_+(E_F) = 1$ (40.b)

pour un état f ($\ell = 3$) $\left(F_o + \frac{F_2}{5}\right) \rho_+(E_F) = 1$ (40.c)

On peut encore déterminer la solution la plus stable en fonction de E_{oF} et discuter l'ordre des transitions ; les résultats de la discussion concernant la première transition sont portés en fonction de F_o et F_2 sur la figure 13 (tracée pour le cas $\ell = 1$) analogue de la figure 11 du cas doublement dégénéré d'orbite :

- La région (I) correspond au cas magnétique de spin et d'orbite avec une transition du 1er ordre.

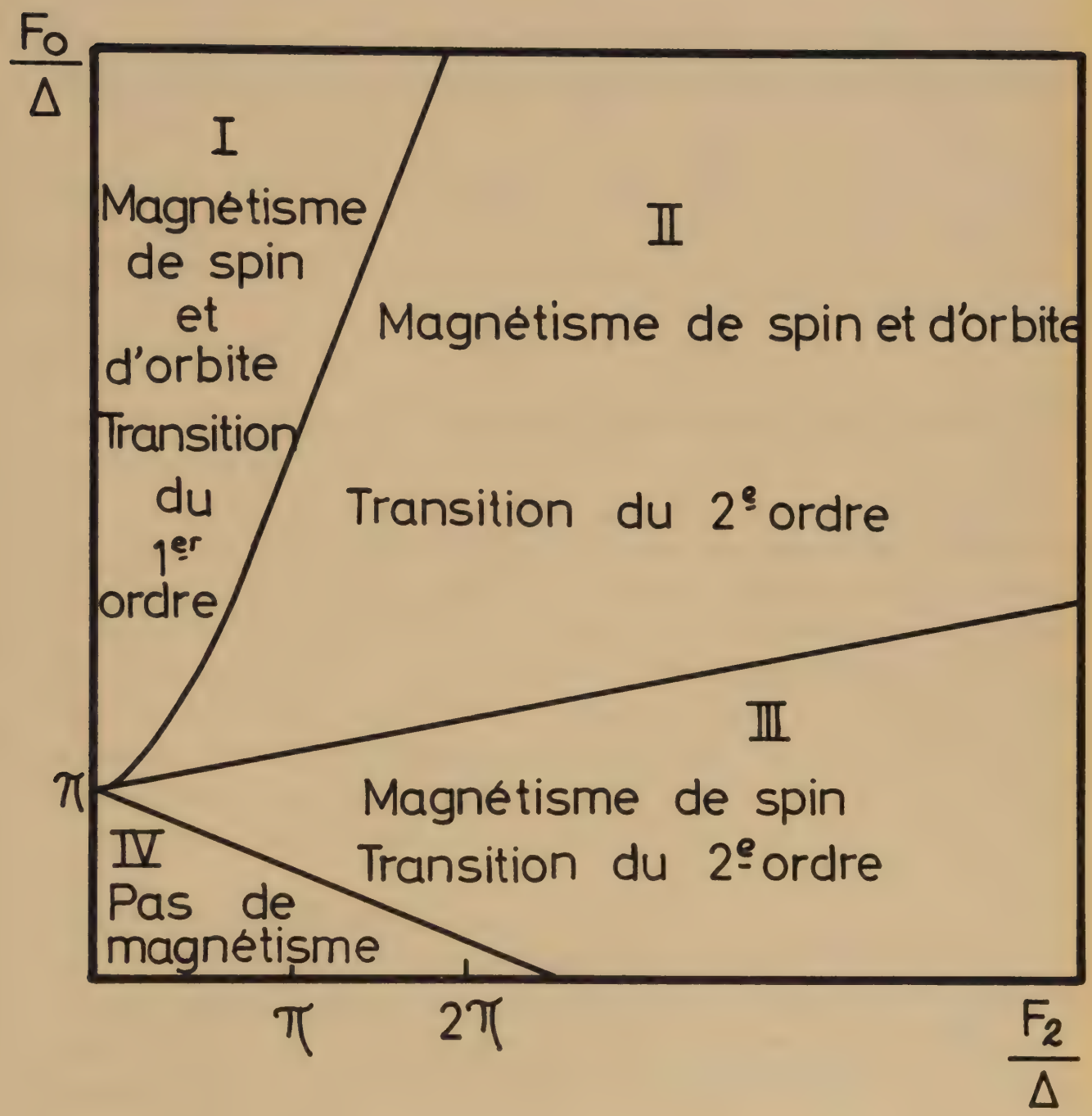


Fig-13 :

Discussion en fonction de $\frac{F_0}{\Delta}$ et $\frac{F_2}{\Delta}$

(cas $\ell = 1$)

- Pour les valeurs de F_o et F_2 de la région (II), il y a apparition graduelle (transitions du 2ème ordre) de magnétisme de spin, puis de magnétisme orbital, quand E_{oF} diminue.

- Dans la région (III), il n'existe que du magnétisme de spin (moment orbital bloqué) et la transition est du 2ème ordre. Ce cas correspond exactement aux conditions :

pour un état p ($\ell = 1$) $$F_o - \frac{F_2}{5} < \pi\,\Delta < F_o + \frac{2F_2}{5} \qquad (41.a)$$

pour un état d ($\ell = 2$) $$F_o + \frac{F_2}{7} < \pi\,\Delta < F_o + \frac{2F_2}{7} \qquad (41.b)$$

pour un état f ($\ell = 3$) $$F_o + \frac{F_2}{5} < \pi\,\Delta < F_o + \frac{4F_2}{15} \qquad (41.c)$$

- Enfin, dans la région IV, la solution n'est plus magnétique, quelle que soit la valeur de E_{oF}.

Dans le cas limite où F_o et F_2 sont très grands par rapport à Δ, la solution des équations self-consistentes est très semblable à celle obtenue dans le cas doublement dégénéré d'orbite : on obtient de grands intervalles en énergie de l'ordre de F_o où l'impureté reste dans une configuration ℓ^n avec un nombre total d'électrons pratiquement entier, ce qui correspond à des plateaux dans la courbe de N avec E_{oF}. Entre ces intervalles, N augmente d'une unité sur un petit intervalle de l'ordre de quelques Δ en énergie. Ces transitions correspondent au remplissage successif des orbitales de $\sigma = 1/2$ et de $m = -\ell, -\ell+1 \ldots +\ell$, puis au remplissage des $(2\ell+1)$ autres orbitales de $\sigma = -1/2$.

3.3.3. - Influence du couplage spin-orbite.

Jusqu'à présent, nous avons négligé le couplage spin-orbite. Il est cependant important pour les métaux lourds comme par exemple les métaux de transition de la 2ème et de la 3ème série et les métaux de terres rares. On introduit donc dans l'Hamiltonien (6) le terme supplémentaire :

$$H_{so} = \sum_i \xi\,(r_i)\,\vec{\ell}_i.\vec{s}_i \qquad (42)$$

où $\vec{\ell}_i$ est le moment orbital et $\vec{s}_i$ est le moment de spin de chaque électron.

Dans l'atome libre, on connait deux manières de traiter le couplage spin-orbite (Condon et al., 1959) :

(1) Dans le cas d'un faible couplage spin-orbite, le moment orbital $\vec{L}$ et le moment de spin $\vec{S}$ de l'atome sont respectivement obtenus en additionnant les moments orbitaux $\vec{\ell}_i$ et les moments de spin $\vec{s}_i$ de chaque électron :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i \qquad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \tag{43}$$

L'interaction de couplage spin-orbite peut alors s'écrire :

$$H_{so} = \lambda \vec{L} \vec{S} \tag{44}$$

et en couplant $\vec{L}$ et $\vec{S}$ on obtient des états de J et J_z donnés (avec $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$). Ce cas appelé couplage L S est valable quand les effets relativistes sont faibles, ce qui correspond aux atomes légers.

(2) Dans le cas d'un fort couplage spin-orbite, le couplage L S n'est plus valable. Il faut coupler les $\vec{\ell}_i$ et $\vec{s}_i$ de chaque électron : j_i et j_{iz} sont de bons nombres quantiques ; on peut alors additionner les moments angulaires de chaque électron pour donner le moment angulaire total $\vec{J}$ de l'atome :

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i \qquad \vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i \tag{45}$$

Ce mécanisme, appelé le couplage jj est valable pour les métaux lourds. En pratique, on trouve des formes variées de couplage intermédiaire entre les couplages L S et jj pour les niveaux d'énergie des métaux lourds.

Nous étudions maintenant le modèle d'état lié virtuel avec couplage spin-orbite, en ajoutant le terme (42) dans l'Hamiltonien d'Anderson (6) décrivant une impureté localisée dans une mer d'électrons de conduction. Les méthodes utilisant l'approximation de Hartree-Fock sont approchées, car on ne sait pas décrire une impureté dans un formalisme exact : une telle description peut permettre de définir L_z, S_z ou J_z mais non L, S ou J. Ces difficultés sont inhérentes à l'approximation de Hartree-Fock elle-même et ne peuvent être résolues dans ce cadre.

Cependant par analogie avec le cas atomique, on a encore deux méthodes approchées pour traiter le couplage spin-orbite :

(1) La première méthode consiste à prendre la représentation décrite dans la partie 2.2. On ne peut étudier en toute rigueur l'interaction de couplage spin-orbite définie par l'Hamiltonien (42) ; on ne discute donc que la partie diagonale de l'Hamiltonien (42) :

$$H'_{so} = \lambda \, \ell_z \, s_z \tag{46}$$

Cette méthode qui est l'équivalent pour une impureté métallique du couplage L S est très imparfaite, car elle ne conserve pas l'invariance rotationnelle du système. Ce modèle est facile à traiter, car le système d'équations self-consistentes est égal à :

$$\Delta \cot g \, \pi \, n_{m\sigma} = E_{oF} + \lambda_{m\sigma} + \sum_{\substack{m' \\ (m' \neq m)}} (U_{mm'} - J_{mm'}) \, n_{m'\sigma} + \sum_{m'} U_{mm'} \, n_{m'-\sigma} \tag{47}$$

où : $\lambda_{m\sigma} = \lambda \, \langle m\sigma | \ell_z \, s_z | m\sigma \rangle = \lambda \, m \, \sigma$ (47')

Dans les équations (47), on a utilisé la même approximation de Hartree-Fock que dans la partie 2.2. en prenant les valeurs moyennes $n_{m\sigma}$ des opérateurs $\tilde{n}_{m\sigma}$. On peut résoudre ce système d'équations (47) de la même façon que le système (36) et en particulier étudier le cas deux fois dégénéré d'orbite des sections 3.1 et 3.2. Les équations (47) ne donnent jamais de solution magnétique de spin et les transitions correspondent au remplissage d'états de $j_z = \ell_z + s_z$ donné ; en particulier, lors de la première transition du cas non magnétique au cas magnétique, il ne subsiste qu'une condition de découplage séparant les orbitales de j_z opposés, au lieu des deux conditions de découplage de spin et d'orbite.

(2) La deuxième méthode est analogue au couplage j-j pour l'atome libre. On introduit dans l'Hamiltonien le terme supplémentaire (42) et on utilise la représentation dans laquelle le moment angulaire total j de chaque électron est un bon nombre quantique.

On peut alors étudier le couplage spin-orbite dans cette nouvelle

représentation et en particulier écrire le système d'équations self-consistentes donnant les nombres d'électrons n_{jj_z} dans chaque orbitale de j et j_z donnés en fonction des valeurs respectives de F_o, F_2 et de la constante ξ de couplage spin-orbite par rapport à la largeur de l'état lié virtuel ; ce système s'écrit :

$$\Delta \operatorname{cotg} \pi n_{jj_z} = E_{jj_z} - E_F \tag{48}$$

où

$$E_{jj_z} = E_o + \xi_{jj} + \sum_{\substack{j'j'_z \\ (\neq jj_z)}} A_{jj_z,j'j'_z} n_{j'j'_z} \tag{49}$$

Dans les expressions (48) et (49) :

- E_{jj_z} représente la position du niveau lié virtuel de j et de j_z donnés.
- $$\xi_{jj} = \frac{\ell}{2}\xi \quad \text{si} \quad j = \ell + \frac{1}{2}$$
$$\xi_{jj} = -\frac{\ell+1}{2}\xi \quad \text{si } j = \ell - \frac{1}{2} \tag{50}$$
- Les coefficients $A_{jj_z,j'j'_z}$ représentent les énergies d'interaction sur l'impureté entre les deux états de j,j_z et de j',j'_z. Leur forme générale est :

$$A_{jj_z,jj_z} = 0$$
$$A_{jj_z,j'j'_z} = F_o + a_{jj_z,j'j'_z} F_2 \quad (\text{si } jj_z \neq j'j'_z) \tag{51}$$

Le calcul détaillé de ce cas avec couplage spin-orbite et la dérivation des équations self-consistentes sont faits dans l'appendice (III). Il est à noter que l'approximation de Hartree-Fock utilisée pour obtenir le système (49) est différente de celle utilisée dans le cas précédent : on prend en effet les valeurs moyennes des opérateurs $\tilde{n}_{jj_z}$, alors qu'on prend les valeurs moyennes des opérateurs différents $\tilde{n}_{m\sigma}$ dans le cas sans couplage spin-orbite.

Les solutions des équations self-consistentes (49) sont différentes

du cas sans couplage spin-orbite. Les états localisés sont classés suivant les nombres quantiques j et j_z et non plus suivant les deux nombres quantiques s_z et ℓ_z. La seule solution magnétique possible est une solution magnétique de j et j_z donnés, à la fois magnétique de spin et d'orbite ; il n'existe plus de solution possible de magnétisme de spin avec le moment orbital bloqué. Il ne subsiste plus qu'une seule condition de découplage séparant les orbitales de j_z opposés, au lieu des deux conditions de découplage de spin et d'orbite, et quand E_{oF} diminue, on obtient une solution non magnétique, puis directement une solution magnétique de j et j_z donnés.

Dans le cas limite où F_o et F_2 sont grands par rapport à Δ, on obtient de grands intervalles en énergie dans lesquels l'impureté reste dans une configuration j^n donnée, séparés par des transitions d'une configuration à la suivante. Dans le cas où $\xi > 0$, ces transitions correspondent d'abord au remplissage successif des orbitales de $j = \ell - \frac{1}{2}$ et de $j_z = \ell - \frac{1}{2}, \ell - \frac{3}{2} \ldots -\ell + \frac{1}{2}$; l'impureté n'est plus magnétique après ces 2ℓ premières transitions et on obtient ensuite les $(2\ell + 2)$ transitions correspondant au remplissage des orbitales de $j = \ell + \frac{1}{2}$.

Les résultats de la discussion concernant la première transition sont portés en fonction de F_o et F_2 à ξ fixé sur la figure 14 (tracée pour le cas $\ell = 1$) analogue des figures 11 et 13. On obtient trois cas possibles :

- Dans la région (I), la solution est magnétique (magnétisme de spin et d'orbite), avec une transition du 1er ordre du cas non magnétique au cas magnétique.
- Dans la région (II), la solution est magnétique (magnétisme de spin et d'orbite), avec une transition du 2ème ordre.
- Dans la région (III), la solution n'est pas magnétique, quelle que soit la valeur de E_{oF}.

Enfin, la pente de la courbe limite des régions (II) et (III) diminue, quand ξ augmente, à F_o et F_2 fixés.

En conclusion, on a donc deux solutions de Hartree-Fock, l'une utilisant pour les fonctions d'onde la représentation dans laquelle ℓ_z et s_z sont des nombres quantiques et l'autre avec couplage spin-orbite utilisant la représentation dans laquelle j et j_z sont de bons nombres quantiques. La

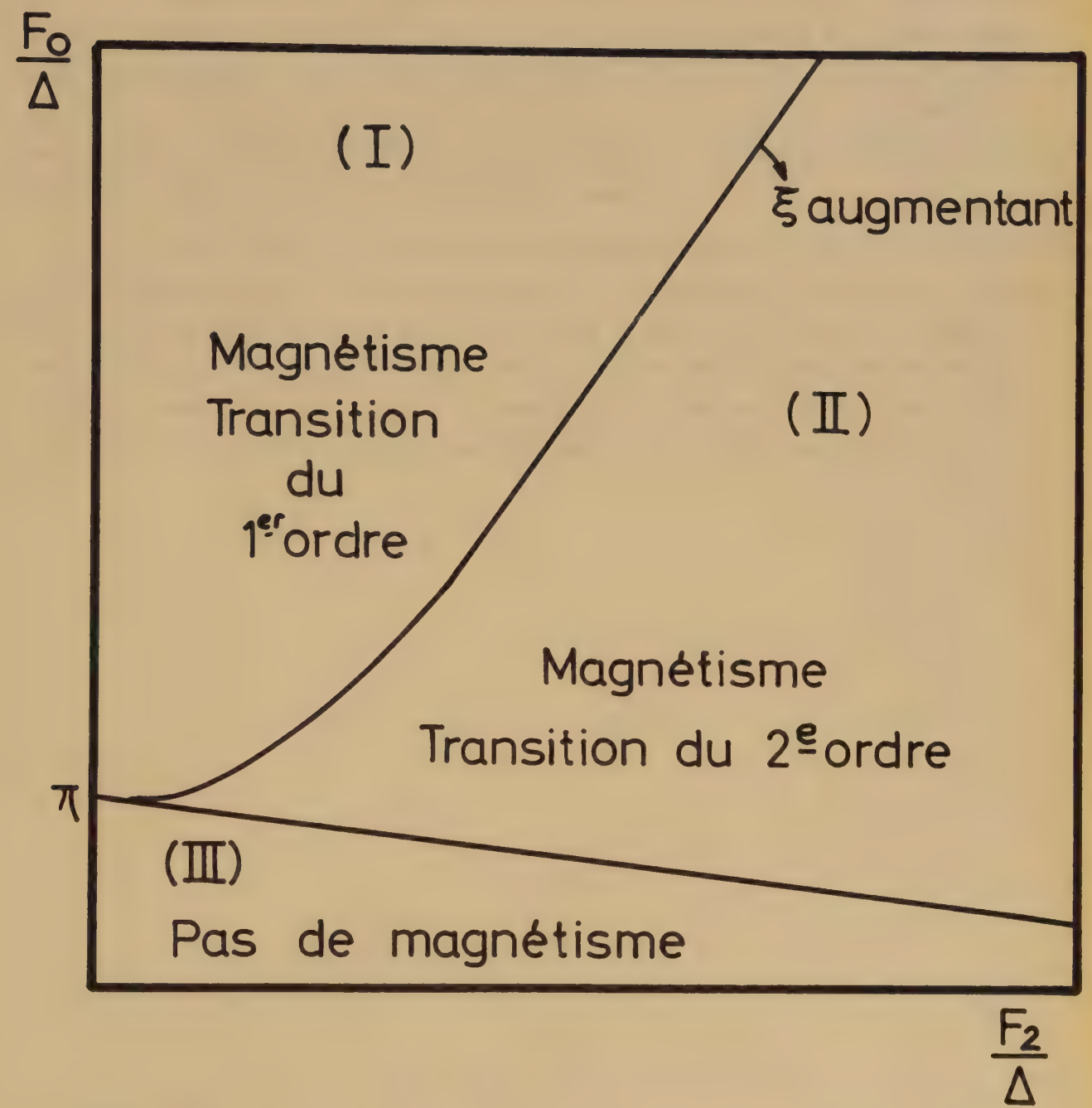


Fig - 14 :

Discussion en fonction de F_0 et F_2 à ξ fixé.
(cas $\ell = 1$ avec couplage spin - orbite)

solution la plus stable est celle d'énergie minimum.

Quand on tient compte d'un fort couplage spin-orbite, c'est-à-dire $\xi > \Delta$, la solution précédente dans la représentation avec j et j_z pour bons nombres quantiques est la plus stable. Quand $\xi = 0$, ces deux solutions sont différentes en général et ne sont confondues que dans le cas non magnétique ; cependant on peut montrer que la solution dans la représentation avec ℓ_z et s_z pour bons nombres quantiques est la plus stable.

Enfin, dans le cas des valeurs intermédiaires de ξ on a deux solutions et il doit exister une valeur critique de ξ, en dessous de laquelle la solution dans la représentation (ℓ_z, s_z) est la plus stable et au dessus de laquelle la représentation (j, j_z) est la plus stable. Ce cas est en fait équivalent du cas d'un atome libre pour lequel le couplage L S est valable pour un faible couplage spin-orbite et le couplage jj pour un fort couplage spin-orbite.

§ 4. - APPLICATION AUX METAUX ET ALLIAGES

Nous avons étudié dans la partie précédente le cas d'une impureté métallique ayant une couche interne de caractère p, d ou f (de moment orbital $\ell = 1$, 2 ou 3) dans une matrice de métal normal fournissant les électrons de conduction, ce qui typiquement décrit un alliage dilué. Nous appliquons donc les résultats de la partie précédente et discutons les divers cas possibles de magnétisme d'après les résultats portés sur la figure 11 (13 ou 14). Ces résultats dépendent des rapports U/Δ et J/Δ (ou F_0/Δ et F_2/Δ) pour l'impureté considérée et de la constante ξ du couplage spin-orbite.

La largeur de l'état lié virtuel diminue beaucoup quand le nombre quantique ℓ augmente ; en effet, les fonctions d'onde sont de plus en plus localisées quand on passe d'un état p à un état d ou f et par suite le mélange de ces électrons localisés et des électrons de conduction est de plus en plus petit.

Par ailleurs, les intégrales de Coulomb sont de l'ordre de 10 à 30 électron-volts et les intégrales d'échange de l'ordre de quelques électron-volts dans les atomes (J.C. Slater 1960 ; A.J. Freeman et al. 1962). Il est difficile de déterminer les valeurs de ces intégrales dans le cas présent d'une impureté ; l'approximation de Hartree-Fock à laquelle nous nous sommes limités dans ce calcul néglige complètement les corrélations entre électrons de spin opposé et surestime d'une manière importante la tendance au magnétisme. Schrieffer et Mattis (1965) ont récemment essayé de tenir compte des corrélations à partir de l'Hamiltonien d'Anderson sans dégénérescence orbitale et ont montré que la condition d'apparition du magnétisme peut s'écrire :

$$U_{eff}\, \rho(E_F) = 1 \qquad (52)$$

La condition (52) est formellement analogue à la condition (5) calculée dans l'approximation de Hartree-Fock, mais U_{eff} est plus petit que la

valeur atomique U de l'intégrale de Coulomb et est donné par :

$$U_{eff} = \frac{U}{1 + \frac{U}{\pi E_{mF}} \text{ Arc tg } \frac{E_{mF}}{\Delta}} \qquad (53)$$

où E_{mF} est la position du niveau lié virtuel comptée à partir du niveau de Fermi.

Ce modèle ne donne jamais de solution magnétique quand on ne tient pas compte de la dégénérescence orbitale*; ces résultats sont certainement incomplets, mais cependant la formule (53) permet d'obtenir un bon ordre de grandeur des valeurs de U_{eff} intervenant dans le calcul des conditions d'apparition du magnétisme. Nous discutons donc les divers cas possibles de magnétisme (d'après les figures 11, 13 et 14) pour les états liés virtuels p, d, f en fonction des valeurs effectives de U et de J.

Dans cette partie, nous analysons d'abord les expériences qui, dans chaque cas, p,d ou f, mettent en évidence l'existence de niveaux liés virtuels et permettent en particulier de déterminer leur largeur ; nous tentons ensuite d'en donner une explication à l'aide de ce modèle et enfin, nous discutons les expériences d'effet Kondo et les couplages entre impuretés magnétiques dans le cas des alliages.

4.1. - ETATS p.

Nous discutons d'abord les expériences de résistivité, de pouvoir thermoélectrique et de résonance magnétique nucléaire et électronique dans des alliages dilués à base de métaux normaux qui ont permis de mettre en évidence l'existence de niveaux liés virtuels p et de déterminer leur largeur.

On sait depuis longtemps que la résistivité résiduelle d'impuretés de Zinc, de Gallium, de Germanium et d'Arsenic dans l'Argent augmente avec la différence de valence entre les deux constituants de l'alliage et que le pouvoir thermoélectrique de ces alliages est négatif et augmente en valeur absolue avec la différence de valence. Ces résultats sur la résistivité et le pouvoir thermoélectrique ont été récemment complétés par ceux relatifs au Sélénium et au Krypton. La résistivité résiduelle du Krypton dans l'Argent est deux fois plus

---

* Ce résultat a été récemment confirmé par une étude variationnelle de l'effet des corrélations; la fonction d'onde d'essai est définie en fonction de deux paramètres, le premier utilisé pour décrire les corrélations sur l'impureté et le second pour décrire le self-énergie (B. Coqblin et al., 1967.b).

petite que celle de l'Arsenic et le changement de pouvoir thermoélectrique est positif (B. Coqblin et al., 1967.a) Par ailleurs, la résistivité résiduelle de telles impuretés dans une matrice de Cuivre semble décroître à partir du Sélénium. (C.F. Vassel, 1958).

On a pu expliquer ces expériences par un modèle d'état lié virtuel p : dans cette description, le pic de résistivité et le changement de signe du pouvoir thermoélectrique observés dans le milieu de la série correspondent au remplissage progressif de l'état 4p de l'impureté, en résonance avec les électrons de conduction de la matrice. Le fait que la résistivité est encore forte pour le Krypton indique que, pour ce gaz rare, le remplissage de l'état 4p n'est pas encore total et que par suite l'écran autour de l'impureté est assuré principalement par les électrons p, mais aussi par les électrons s. Enfin, les expériences de pouvoir thermoélectrique permettent d'estimer la demi-largeur d'un tel état lié virtuel p dans des matrices monovalentes à 2 ou 3 électron-volts (cette largeur Δ diminue probablement avec le remplissage de la couche 4p).

L'existence d'un niveau lié virtuel p a été récemment confirmée par des expériences de résonance magnétique, nucléaire et électronique. En particulier, on a mesuré le déplacement de Knight produit par des impuretés métalliques d'une série p dans des alliages liquides à base de Cuivre et il présente un pic en fonction de la valence des impuretés, approximativement au milieu de la série (R.L. Odle et al., 1966). Ce pic dans le déplacement de Knight correspond au remplissage de l'état p de l'impureté en résonance avec les électrons de conduction de la matrice.

D'autre part, on a mesuré les sections efficaces de diffusion avec renversement du spin des électrons de conduction par des impuretés d'une série sp (impuretés d'une série 5sp comme le Cadmium, l'Indium et l'Etain ou d'une série 6sp comme le Mercure, le Thallium et le Plomb) dissoutes dans des métaux alcalins comme le Sodium ou le Lithium (J.R. Asik et al. 1966 a, b, c). Les diffusions avec renversement du spin sont produites par le potentiel de couplage spin-orbite dû au champ électrique sur le site de l'impureté. Dans le cas de ces alliages, les sections efficaces de diffusion avec renversement du spin présentent des pics en fonction de la valence de l'impureté. Cette variation de la section efficace peut être interprétée par la résonance d'un niveau p avec

les électrons de conduction (R.A. Ferrell et al., 1966) ; ces expériences de résonance magnétique permettent d'estimer la demi-largeur Δ de l'état lié virtuel pour des matrices monovalentes, à 2 électron-volts environ, ce qui est en bon accord avec les valeurs déduites précédemment des expériences de pouvoir thermoélectrique.

La demi-largeur d'un état lié virtuel p étant de l'ordre de 2 à 3 électron-volts, on déduit de la formule (53) que U_{eff} est de l'ordre de 5 électron-volts dans ce cas. L'intégrale d'échange effective est plus petite et peut être prise de l'ordre d'un électron-volt. Ces valeurs respectives des intégrales effectives et de la demi-largeur sont en bon accord avec le fait expérimental que ces états liés virtuels ne sont jamais magnétiques ; dans notre modèle, ces valeurs correspondent à la région (IV) de la figure 11 (ou de la figure 13) ou aux conditions exactes :

$$\pi \Delta > U + J \qquad \text{(dans le cas deux fois dégénéré d'orbite)} \quad (54)$$

$$\pi \Delta > F_o + \frac{2F_2}{5} \qquad \text{(dans le cas réel d'un état p de } \ell = 1) \quad (54')$$

Ce modèle s'applique donc bien aux états liés virtuels p et permet de déterminer un ordre de grandeur des paramètres physiques U, J, Δ.

4.2. - ETATS d.

Les solutions solides diluées de métaux normaux avec des impuretés de métaux de transition ont été longuement étudiées ces dernières années ; nous ne discutons ici que leurs propriétés essentielles, spécialement en ce qui concerne l'apparition du magnétisme.

La résistivité résiduelle d'impuretés de métaux de transition de la série 3d allant du Scandium au Cuivre dans l'Aluminium présente en fonction de la différence de valence entre les deux constituants de l'alliage un pic de résistivité au milieu de la série, et de plus ces alliages ont de grands pouvoirs thermoélectriques négatifs. Par ailleurs, on déduit des mesures de susceptibilité magnétique que ces impuretés ne sont pas magnétiques.

Au contraire, la résistivité résiduelle des impuretés de transition dans une matrice de Cuivre présente deux pics de résistivité en fonction de la

différence de valence. Les mesures de susceptibilité magnétique donnent un moment magnétique de spin pour les impuretés du milieu de la série, avec le moment orbital bloqué.

C'est pour expliquer ces mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique qu'initialement Friedel (1956 et 1958) a introduit le concept de niveau lié virtuel. Depuis, ce concept de niveau lié virtuel a suscité de très nombreux calculs théoriques et de très nombreuses expériences, dont, entre autres, des mesures de chaleur spécifique, d'absorption optique, de résonance magnétique, d'effet Mossbaüer (P.A. Wolff 1961, P.W. Anderson 1961, A.M. Clogston 1962, A.M. Clogston et al 1962, A. Blandin 1961, J. Friedel 1964); on a aussi étudié les alliages dilués avec des impuretés des séries 4d et 5d de métaux de transition qui ne sont jamais magnétiques.

Ces très nombreuses expériences ont permis d'estimer la demi-largeur des états liés virtuels d à 1,5 ou 2 électron-volts pour les alliages dans une matrice d'Aluminium. Cette valeur est en accord avec les valeurs déduites des expériences de supraconductivité dans les alliages à base d'Aluminium (C.F. Ratto et al., 1967). Dans ce cas, les impuretés de transition ne sont jamais magnétiques. Dans notre modèle, les valeurs des intégrales effectives de Coulomb et d'échange correspondent à la région IV sur la figure 11 ou aux conditions :

$$\pi \Delta > U + J \qquad \text{(dans le cas deux fois dégénéré d'orbite)} \qquad (54)$$

$$\pi \Delta > F_o + \frac{2F_2}{7} \qquad \text{(dans le cas réel d'un état d de } \ell = 2) \qquad (54")$$

On déduit des formules (53) et (54) que l'intégrale de Coulomb effective est de l'ordre de quelques électron-volts et que l'intégrale d'échange effective est de l'ordre d'un électron-volt, dans les alliages à base d'Aluminium.

Au contraire, la demi-largeur Δ est plus petite pour les alliages à base de Cuivre et est de l'ordre de 0,5 à 1 électron-volt (E. Daniel et al. 1964 ; J. Friedel 1964). Ces impuretés sont alors magnétiques de spin avec le moment orbital bloqué : on se trouve donc dans le domaine d'existence d'une solution uniquement magnétique de spin. Ce cas correspond aux solutions discutées dans la partie 3.3.2. quand le couplage spin-orbite est faible, ce qui est normal pour des impuretés de transition. Les valeurs de U et J (ou F_o

et F_2) correspondent à la région III de la figure 11 (ou 13) :

$$U - J < \pi \Delta < U + J \quad \text{(dans le cas deux fois dégénéré d'orbite)} \qquad (55)$$

$$F_o + \frac{F_2}{7} < \pi \Delta < F_o + \frac{2F_2}{7} \quad \text{(dans le cas réel d'un état d de } \ell = 2) \qquad (55")$$

On doit donc avoir une forte valeur de J (ou de F_2) inférieure mais du même ordre de grandeur que U (ou F_o). Le blocage du moment orbital est essentiellement assuré par l'importance de l'intégrale d'échange. Cette grande valeur de l'intégrale d'échange dans les métaux de transition est tout à fait raisonnable ; en effet U est de l'ordre de 20 eV et J de l'ordre de 2 à 3 eV dans les atomes, mais d'après la formule (53) les corrélations entre électrons réduisent considérablement la valeur de U jusqu'à une valeur de l'ordre de 2 à 3 électron-volts dans le métal, alors qu'elles semblent avoir une moins grande influence sur J qui reste de l'ordre d'un électron-volt.

Enfin, on sait que les impuretés des séries 4d et 5d dans des matrices normales ne sont pas magnétiques, ce qui correspond à la région IV de la figure 11 ou bien aux conditions(54) et (54"). Ce fait expérimental pourrait être expliqué par une plus petite valeur de U_{eff} pour ces impuretés et par une demi-largeur supérieure (de l'ordre de 1 à 2 électron-volts).

Cette étude des états liés virtuels d qui a été développée ces dernières années est très incomplète ici, car nous n'avons discuté que les conditions d'apparition de magnétisme dans le cas des alliages dilués ; cependant notre modèle permet de déterminer dans chaque cas un ordre de grandeur raisonnable de Δ, U et J. Nous n'avons pas tenu compte ici du champ cristallin pour les impuretés de transition, mais il ne doit probablement pas avoir beaucoup d'importance, car il est plus petit que la largeur de l'état lié virtuel.

4.3. - ETATS f.

Dans la plupart des cas, les métaux de terres rares ont un nombre entier d'électrons dans la couche interne 4f et on peut les décrire par un modèle ionique (P.G. de Gennes 1962 - Y.A. Rocher 1962). Les atomes de terres rares ont alors le même moment angulaire total que les ions trivalents. Ces

atomes interagissent avec les électrons de conduction par un mécanisme d'échange s-f, ce qui conduit à une interaction indirecte de type Ruderman-Kittel (1954) entre les atomes de terres rares. Ce modèle explique de nombreuses propriétés d'un grand nombre de terres rares (que nous appellerons "terres rares normales"), aussi bien dans l'état ordonné magnétiquement que dans l'état désordonné.

Cependant, il y a trois exceptions dans la série des terres rares : le Cérium , l'Europium et l'Ytterbium (que nous appellerons "terres rares anormales"). On peut s'apercevoir du comportement anormal de ces terres rares sur les propriétés macroscopiques, telles que le moment magnétique, les coefficients d'expansion thermique, le diagramme de phase, la structure cristalline et le rayon atomique (H.T. Hall et al. 1963.a).

Le rayon atomique des terres rares normales décroît presque linéairement de 1,83 Å, valeur pour le Lanthane à 1,73 Å valeur pour le Lutetium (figure 15). Au contraire, l'Europium a un rayon de 2,03 Å et l'Ytterbium un rayon de 1,94 Å, de l'ordre de 10 % plus grands que les rayons atomiques correspondants des terres rares normales. De même, le Cérium est connu avec deux phases à pression ordinaire : le Cérium -γ avec un rayon de 1,824 Å caractéristique d'une terre rare normale et le Cérium -α avec un rayon de 1,72 Å (K.A. Gschneidner et al., 1963).

On sait aussi que le Cérium -γ a un moment magnétique de 2,5 magnétons de Bohr, pratiquement égal au moment magnétique de l'ion Ce^{+++}. Au contraire, le Cérium -α n'a pas de moment magnétique. De la même façon, l'Ytterbium n'est pas magnétique à pression ordinaire (A.C. Gossard et al., 1964) ce qui correspond à une couche 4f pratiquement pleine et à deux électrons de conduction ; l'Europium a un moment magnétique correspondant à la configuration $4f^7$ comme pour le Gadolinium, ce qui donne deux électrons de conduction dans ce cas (W. Klemm et al., 1937 ; C.H. Le Blanchetais et al., 1956 ; R.M. Bozorth et al. 1960).

Les terres rares normales ont trois électrons de conduction, ce qui n'est plus vrai pour les terres rares anormales. Dans le cas des terres rares, on utilise la notion de "valence" définie comme égale au nombre d'électrons de conduction par atome ; et dans ce cas, la valence peut être fractionnaire. Des mesures précédentes de moment magnétique et de rayon atomique, ainsi que de

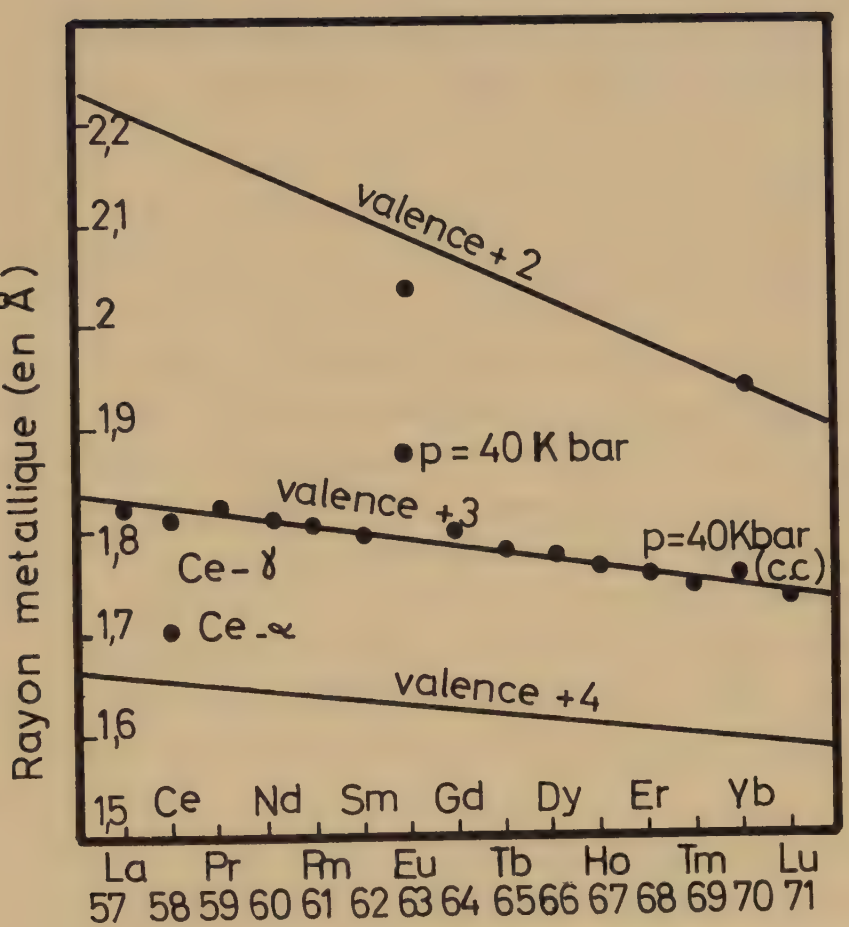


Fig-15.

Rayons métalliques des métaux de terres rares. (H.Tracy Hall et al, 1963 a)

mesures d'effet Hall, on peut déduire que la valence de l'Europium et de l'Ytterbium est voisine de 2 et que la valence du Cérium -α est voisine de 4. La valence du Cérium -γ et des terres rares normales est approximativement 3.

Enfin, la plupart des terres rares cristallise dans une structure compacte à base hexagonale (P.G. De Gennes, 1962). Le Cérium, au contraire, est cubique faces centrées tout au moins dans ses phases stables à température et pression ordinaire ; l'Europium est cubique centré et l'Ytterbium cubique faces centrées.

Nous reviendrons sur les propriétés du Cérium, de l'Europium et de l'Ytterbium dans les parties 6,7,8 , mais le comportement anormal de ces terres rares semble déjà bien établi d'après les propriétés des métaux purs.

De la même façon, le Cérium en tant qu'impureté métallique dans une matrice normale a aussi un comportement différent des autres terres rares. Les résistivités résiduelles produites par des impuretés de Cérium dans des matrices de Lanthane, d'Yttrium, de Lutétium et de Scandium sont beaucoup plus grandes que celles produites par des impuretés d'autres terres rares. De plus, dans la série des alliages dilués de terres rares dans du Lanthane ou de l'Yttrium, les alliages avec le Cérium sont les seuls à présenter un minimum de résistivité (ou effet Kondo) à très basse température (T. Sugawara et al., 1963, 1964, 1965 a, b, c). Nous reviendrons sur ces expériences et sur leur interprétation dans la partie 4.4.

Par ailleurs, la couche 4f est presque vide dans le Cérium et on sait, d'après les résultats de physique atomique et de chimie, qu'une configuration $4f^1\ 5d^1\ 6s^2$ a une énergie très voisine de l'énergie de la configuration $4f^0\ 5d^2\ 6s^2$ dans le cas du Cérium atomique (J.T. Waber et al., 1964 et 1965) ; on a des résultats semblables dans le cas de l'Europium dans lequel la couche 4f est presque pleine pour une direction de spin et presque vide pour l'autre direction de spin et dans le cas de l'Ytterbium dans lequel la couche 4f est presque pleine. On peut donc penser que le comportement anormal du Cérium, de l'Europium et de l'Ytterbium d'un point de vue expérimental est en étroite relation avec la présence d'un niveau 4f proche du niveau de Fermi. Le modèle d'état lié virtuel dégénéré d'orbite que nous avons développé dans la partie précédente est donc tout à fait approprié au cas des terres rares, car il

permet de décrire le mélange des électrons localisés de caractère f et des électrons de conduction et aussi car il tient compte explicitement de la dégénérescence orbitale de l'état 4f.

De plus, le modèle que nous avons développé dans la partie précédente décrit typiquement un alliage dilué de terre rare dans une matrice normale ; cependant, dans le cas des terres rares, cette méthode peut aussi être appliquée aux métaux purs. On sait en effet que, dans le métal pur de terre rare, les couches 4f ont une très faible extension spatiale par rapport aux distances interatomiques ; donc la fonction d'onde exacte doit être un mélange de fonctions d'onde à caractère s et à caractère f sur l'atome, mais partout ailleurs elle est pratiquement une fonction d'onde d'électrons s.

On peut donc en première approximation négliger les diffusions multiples et décrire le métal pur comme une collection d'impuretés sur chaque site cristallin. On peut d'ailleurs trouver une justification de la faiblesse des diffusions multiples : les petites valeurs expérimentales des températures d'ordre magnétique dans les métaux purs de terres rares donnent en effet de petites valeurs des couplages magnétiques. Nous appliquons donc maintenant notre modèle aux métaux de terres rares.

Il est tout d'abord important de connaître l'ordre de grandeur des paramètres physiques U, J (F_o, F_2) et Δ. On sait que la demi-largeur des états liés virtuels 4f est très petite, de l'ordre de quelques centièmes d'électron-volt ; de récents calculs de bandes (J.O. Dimmock et al. 1964) et surtout de récentes expériences d'absorption optique (J.F. Wilkins et al. 1962) permettent d'évaluer approximativement cette demi-largeur à 0,01 ou 0,02 électron-volt. Nous reviendrons sur ce point dans la partie 6 sur le Cérium. Puisque, la largeur de l'état lié virtuel est très petite pour les terres rares, les intégrales de Coulomb et d'échange effectives intervenant dans les conditions d'apparition du magnétisme peuvent être considérablement plus petites que les intégrales de Coulomb et d'échange atomiques ; ceci dépend de manière critique du remplissage de l'état lié virtuel. Les valeurs de E_{mF} correspondant aux conditions d'apparition du magnétisme sont grandes par rapport à Δ et d'après la formule(53), l'intégrale de Coulomb effective reste grande par rapport à Δ, de l'ordre de quelques dizaines à une centaine de Δ, c'est-à-dire de l'ordre d'un électron-volt. L'intégrale d'échange est moins réduite par les corrélations que l'intégrale de

Coulomb et est aussi grande par rapport à Δ. Les rapports U/Δ et J/Δ (ou F_o/Δ et F_2/Δ) sont donc très grands et $U > J$ ($F_o > F_2$). Ces valeurs de U, J, Δ correspondent donc à la région (I) de la figure 11 avec une solution magnétique de spin et d'orbite, ce qui est effectivement le cas des terres rares.

Le couplage spin-orbite dans les atomes de terres rares est important. Les deux couplages (L S) et (jj) ont été employés mais la situation est plutôt intermédiaire. Le couplage spin-orbite est plus grand que la largeur de l'état lié virtuel dans les métaux de terres rares. On emploie donc la deuxième représentation (analogue du couplage j-j dans le cas atomique) pour laquelle j et j_z sont des bons nombres quantiques. Il n'y a donc jamais de solution magnétique de spin ; les transitions correspondent au remplissage d'états de j et j_z donnés. La première transition par exemple correspond à la région (I) de la figure 14.

On peut alors appliquer les résultats de notre modèle en utilisant l'approximation où U et J (F_o et F_2) sont très grands par rapport à Δ. On sait que, dans cette limite, la courbe du nombre total d'électrons N en fonction de E_{oF} présente de larges plateaux correspondant aux configurations $4f^n$ séparés par des transitions d'une configuration à la suivante, comme le montrent les figures 5 et 12 pour le cas doublement dégénéré et la figure 16 tracée dans le cas réel $\ell = 3$.

Pour la plupart des métaux de terres rares à pression ordinaire, la valeur correspondante de E_{oF} sur la figure 16 est éloignée des valeurs critiques des transitions d'une configuration à la suivante ; le nombre d'électrons 4f est pratiquement entier et le moment magnétique celui de l'ion de terre rare : c'est le cas des terres rares normales qui ont trois électrons de conduction et auxquelles on peut appliquer le modèle ionique. Sur la figure 16, on voit que, dans le cas des terres rares normales, si on fait varier E_{oF} (par la pression par exemple), le nombre total d'électrons ne varie pratiquement pas et le métal reste dans la configuration $4f^n$; cet argument qualitatif permet d'expliquer la grande stabilité de ces configurations et la grande validité du modèle ionique pour les terres rares normales. Ce modèle permet donc de retrouver que le modèle ionique est valable pour la plupart des métaux de terres rares. Le comportement est complètement différent de celui des métaux de transition, car

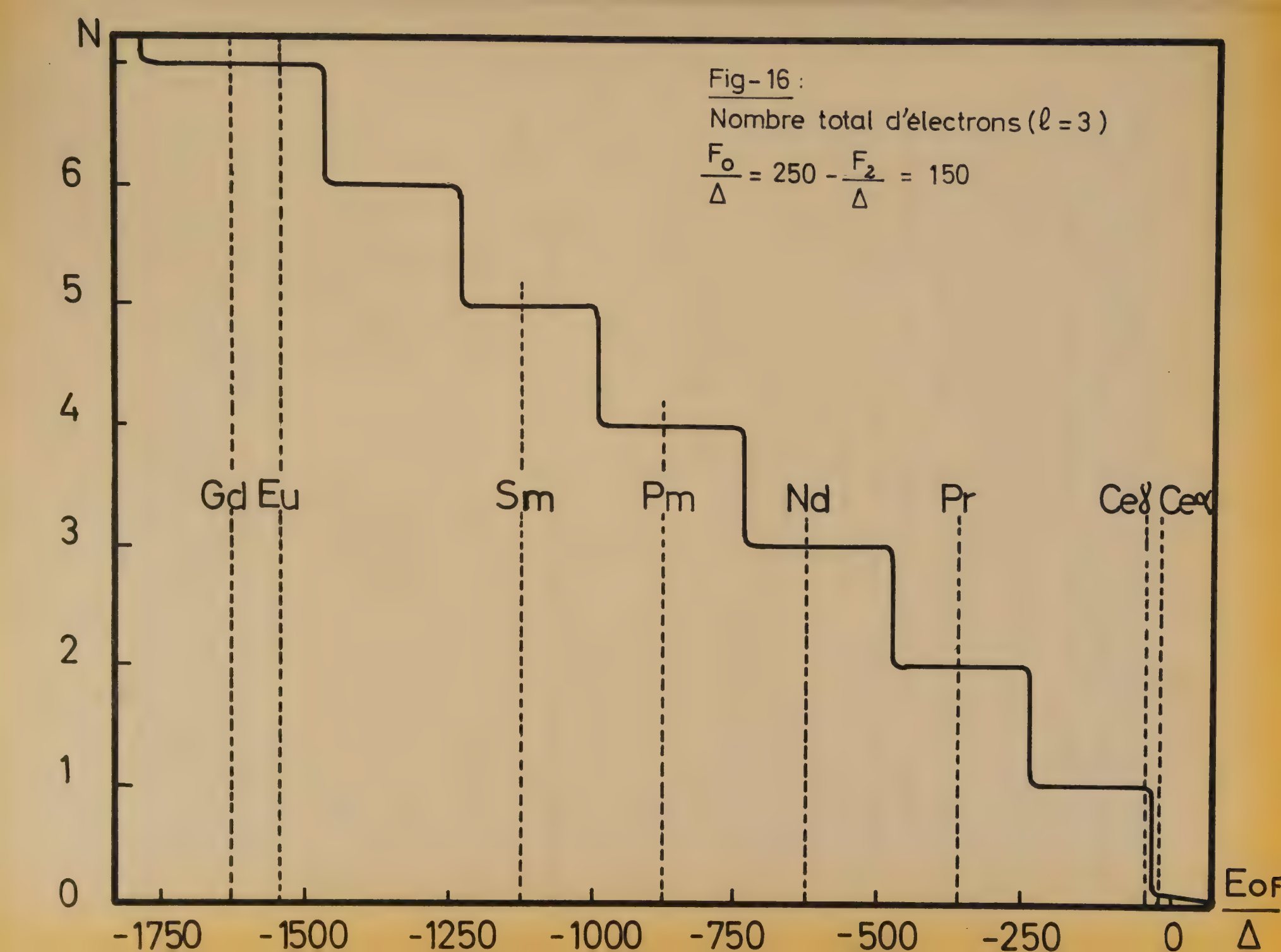


Fig-16 :

Nombre total d'électrons ($\ell = 3$)

$$\frac{F_0}{\Delta} = 250 - \frac{F_2}{\Delta} = 150$$

dans ce cas les orbitales se remplissent d'une façon continue quand on fait varier E_o par rapport au niveau de Fermi E_F ; la différence vient essentiellement des ordres de grandeur différents des largeurs dans les deux cas.

Au contraire, on sait que, dans le cas du Cérium et de l'Ytterbium, les nombres d'électrons dans les différentes orbitales ne sont plus entiers et que le nombre total d'électrons et le moment magnétique varient d'une façon importante quand on fait varier E_{oF}, par la pression par exemple. Le modèle ionique n'est plus valable car la valeur de E_{oF} est proche d'une valeur critique de la figure 16. Le niveau lié virtuel 4f quatorze fois dégénéré et non magnétique est donc proche du niveau de Fermi, de l'ordre de 0,1 à 0,2 eV dans le Cérium -α et l'Ytterbium. Ce résultat est tout à fait compréhensible dans le modèle de Hartree-Fock utilisé dans les parties précédentes de cet article. Si on se borne à étudier la solution non magnétique dans le modèle sans dégénérescence orbitale, la position E_{mF} du niveau lié virtuel 4f par rapport au niveau de Fermi est donnée par :

$$E_{mF} = E_{oF} + U\, n \tag{56}$$

Les valeurs de n, E_{oF} et E_{mF} sont reliées par l'équation self-consistente :

$$\Delta \cot g\, \pi\, n = E_{mF} = E_{oF} + U\, n \tag{57}$$

La valeur de E_{mF}, calculée à partir des expressions (56) et (57) reste très petite, inférieure à 10 Δ pour une grande variation de E_{oF}, de l'ordre de U (figure 17). Dans le cas des terres rares, Δ est de l'ordre du centième d'électron-volt et U de l'ordre de quelques électron-volts : le niveau 4f se stabilise donc à une distance inférieure ou de l'ordre de 0,1 eV du niveau de Fermi. Ce résultat permet donc d'expliquer le comportement du Cérium -α et de l'Ytterbium. La stabilisation du niveau 4f à proximité du niveau de Fermi est très amplifiée si on tient compte de la dégénérescence orbitale de l'état 4f, car E_{mF} varie moins rapidement avec E_{oF} dans le cas dégénéré d'orbite que dans le cas non dégénéré.

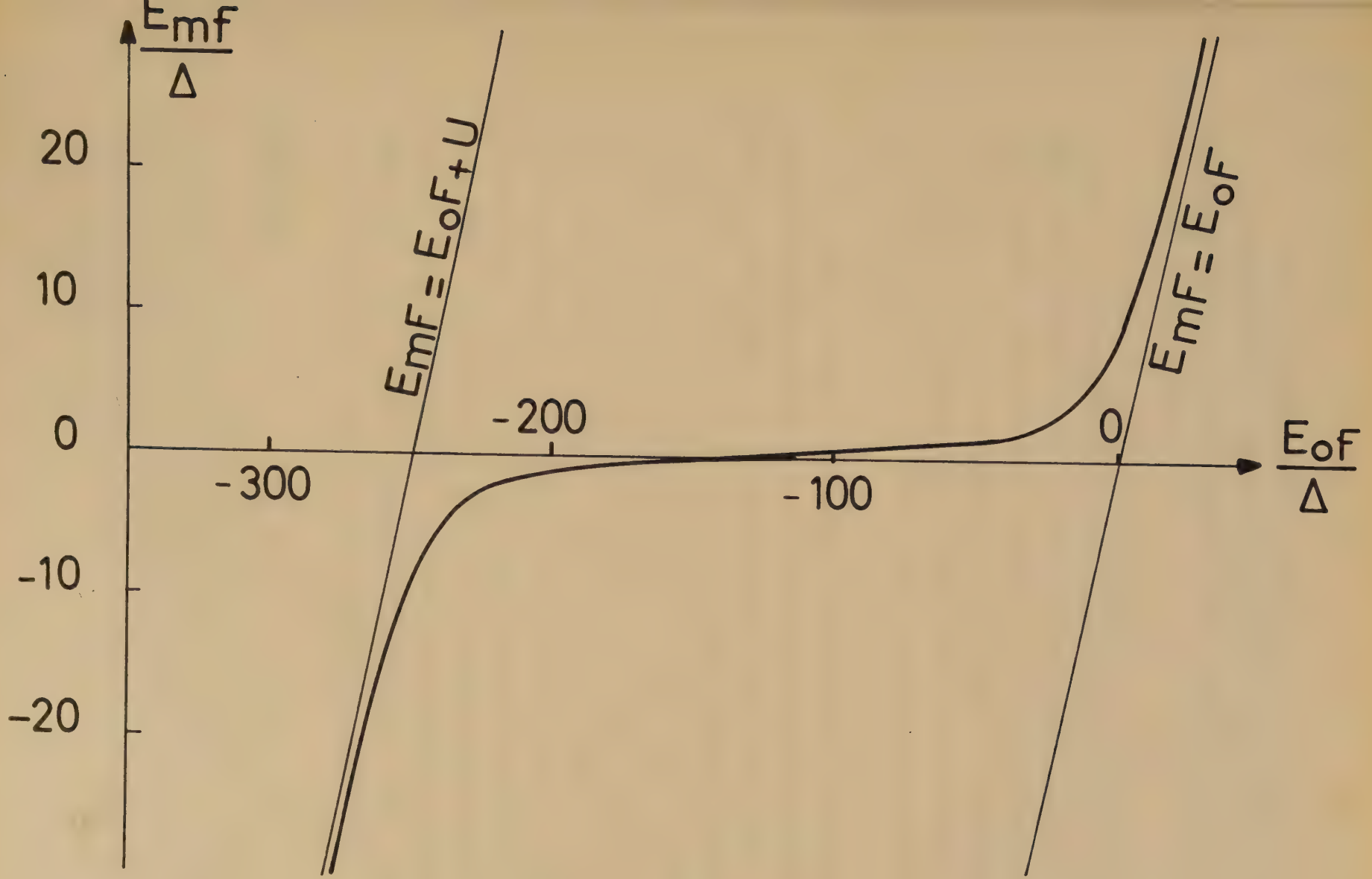


Fig - 17

Position du niveau lié virtuel dans le cas non magnétique.
(sans dégénérescence orbitale $-\frac{U}{\Delta} = 250$)

Enfin, ce résultat est conservé si on tient compte des corrélations ; on ne peut cependant pas l'obtenir directement à partir des résultats de Schrieffer et Mattis (1965), car leur traitement n'est valable que pour les faibles remplissages du niveau lié virtuel.

Au contraire, dans le cas magnétique, il existe des niveaux 4f pleins et vides. La situation où un niveau 4f est proche du niveau de Fermi est très défavorable énergétiquement ; les valeurs de E_{mF} correspondant aux différentes orbitales sont alors nettement supérieures. Cet argument qualitatif permettrait d'expliquer le cas de l'Europium qui, quoiqu'ayant les propriétés d'une terre rare divalente, ne présente pas de comportement anormal quand on fait varier E_{oF} par la pression. Le cas du Cérium et de l'Ytterbium est expliqué en détail dans les parties 6 et 7.

Enfin, le cas des actinides très peu étudié expérimentalement est certainement très intéressant car il représente un cas intermédiaire entre les métaux de transition et les métaux de terres rares ; on connait très mal la largeur d'un état lié virtuel 5f, mais on peut cependant l'estimer à une fraction d'électron-volt (Y.A. Rocher, 1962), tout au moins pour les éléments du début de la série des actinides. On sait expérimentalement que les premières actinides (Thorium, Proactinium) sont supraconductrices et non magnétiques (J.L. Olsen et al 1964 ; R.D. Fowler et al 1965 ; J.E. Cordon et al. 1966) ; l'Uranium -α n'est pas supraconducteur au dessus de 0,1° K à pression ordinaire, mais devient supraconducteur à 10 Kbar avec une température supraconductrice de 2°K (J.C. Ho et al. 1966) ; de plus, on ne sait pas si l'Uranium est magnétique à basse température et pression ordinaire. Le Plutonium, plus loin dans la série des actinides, semble avoir un petit moment magnétique (Y.A. Rocher, 1962) ; on peut espérer, pour des éléments plus lourds, avoir un moment plus important.

4.4. - EFFET KONDO.

Nous allons maintenant discuter les expériences d'effet Kondo, c'est-à-dire le minimum de résistivité rencontré dans les alliages dilués à très basse température ; cette propriété est très intéressante, car elle donne indirectement des informations sur la structure électronique des impuretés dans le cas d'un alliage dilué.

Expérimentalement, dans le cas des métaux de transition, on sait que tous les alliages magnétiques ont un effet Kondo alors que les alliages non magnétiques n'en ont pas. Dans la série des alliages dilués de terres rares dans du Lanthane ou de l'Yttrium, les alliages avec le Cérium sont les seuls à présenter un minimum de résistivité à très basse température (il n'y a pas d'expériences pour l'Ytterbium) (T.Sugawara 1965 b et c).

Kondo (1964) a interprété ces expériences en supposant que l'Hamiltonien d'interaction entre les spins $\vec{s}$ des électrons de conduction et les spins $\vec{S}$ des électrons localisés pouvait s'écrire sous la forme :

$$H_K = - \Gamma \vec{s} \vec{S} \qquad (58)$$

Il a montré que cet Hamiltonien permet d'obtenir un minimum de résistivité uniquement dans le cas où Γ est négatif (couplage antiferromagnétique).

Deux mécanismes différents peuvent contribuer à la valeur de Γ :

- Il existe toujours un mécanisme d'échange direct entre les spins des électrons de conduction et des électrons localisés qui donne une valeur positive de Γ, soit Γ_1, comme dans les atomes (P.G. De Gennes, 1962). Dans le cas du modèle ionique, c'est-à-dire quand le moment magnétique de l'impureté est le même que celui de l'ion libre (il n'y a pas de niveau lié virtuel proche du niveau de Fermi) seul ce mécanisme d'échange contribue à la valeur de Γ. Ce cas correspond aux terres rares normales : les résistivités résiduelles et les abaissements de la température supraconductrice produits par des impuretés de terres rares normales dans une matrice de Lanthane sont proportionnelles à Γ_1^2 et on peut ainsi déterminer expérimentalement que Γ_1 est du même ordre de grandeur, 0,1 à 0,2 électron volt, que dans les atomes (T. Sugawara 1965 b et c ; P.G. De Gennes 1962).

- Dans le cas où un niveau lié virtuel est proche du niveau de Fermi, il contribue à la valeur Γ et l'interaction se fait par un mécanisme de diffusion résonante des électrons de conduction par les atomes localisés. On a récemment montré (J.R. Schrieffer et al., 1966) que, dans la limite d'un petit mélange entre électrons de conduction et électrons localisés, c'est-à-dire dans la limite des petits V_{sd} ou V_{sf}, les Hamiltoniens d'Anderson et de Kondo sont équivalents ;

l'Hamiltonien d'Anderson donne alors une interaction effective de la forme (58) avec pour Γ :

$$\Gamma_2 = 2 \, |V_{Kd}|^2 \quad \frac{U}{E_{oF}(E_{oF} + U)} \tag{59}$$

En fonction de la largeur $\Delta = \pi \, \rho_s |V_{Kd}|^2$ et de la densité d'états ρ_s de la bande de conduction au niveau de Fermi, on a :

$$\Gamma_2 = \frac{2 \, \Delta \, U}{\pi \rho_s \, E_{oF} \, (E_{oF} + U)} \tag{59'}$$

Dans le cas de niveaux liés virtuels magnétiques, ces niveaux liés virtuels sont partiellement remplis et les valeurs correspondantes de E_{oF} sont négatives : Γ_2 est négatif et sa valeur absolue est importante, de l'ordre de l'électron-volt ; le mécanisme d'échange est alors négligeable devant le mécanisme de résonance. Au contraire, si les niveaux liés virtuels sont éloignés du niveau de Fermi, on retrouve que Γ_2 est négligeable et que seule l'interaction d'échange directe Γ_1 contribue à la valeur totale de Γ.

Dans le cas général, ces deux mécanismes contribuent à Γ :

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 \tag{60}$$

La grande valeur négative de Γ quand on a un niveau lié virtuel proche du niveau de Fermi est en bon accord avec les valeurs expérimentales de Γ, - 0,45 eV pour le manganèse dans le Cuivre et - 0,5 eV pour le Cérium dans le Lanthane, qu'on peut déduire des mesures de résistivité résiduelle ou d'abaissement de température supraconductrice.

On peut maintenant appliquer ces résultats aux expériences d'effet Kondo :

- Dans les métaux de transition, les états liés virtuels d ont une grande importance et leur contribution est importante dans le cas des impuretés magnétiques correspondant au milieu de la série des métaux de transition ; $|\Gamma_2|$ est grand devant Γ_1, Γ est donc négatif et on a toujours un effet Kondo dans les alliages magnétiques de métaux de transition.

- Dans les métaux de terres rares normales, les états liés virtuels 4f sont très éloignés du niveau de Fermi, Γ_2 est pratiquement nul et Γ est alors positif : on n'a jamais d'effet Kondo dans les alliages de terres rares normales.

- Dans le cas du Cérium, les états liés virtuels 4f sont proches du niveau de Fermi, $|\Gamma_2|$ est alors beaucoup plus grand que Γ_1 ; Γ est alors négatif et les impuretés de Cérium dans une matrice de Lanthane ou d'Yttrium présentent un effet Kondo.

4.5. - COUPLAGES MAGNETIQUES.

Jusqu'à présent, on n'a considéré que le cas d'une impureté métallique dans une mer d'électrons de conduction. Mais, dans le métal réel, on doit de plus considérer les couplages entre les moments magnétiques portés par les atomes d'impuretés :

- Le premier couplage est le couplage classique de Ruderman-Kittel (1954) : l'interaction entre les spins localisés sur les impuretés se fait par l'intermédiaire des électrons de conduction et l'Hamiltonien d'interaction entre les spins des électrons localisés et les spins des électrons de conduction est donné par la formule (58).

- Le deuxième couplage est le couplage résonance-résonance (B. Caroli, 1966 et 1967) ; l'interaction se fait par un mécanisme de diffusion résonante des électrons de conduction par les atomes localisés.

L'importance relative de ces deux couplages est déterminée par leurs énergies respectives. Dans le cas non dégénéré d'orbite, avec des nombres d'électrons n_+ et n_- pour les deux directions de spin, le rapport des énergies est de l'ordre de (B. Caroli 1966 et 1967) :

$$\frac{E_{Res-Res}}{E_{R.K.}} \simeq \left(\frac{E_F}{z\Gamma}\right)^2 (\sin^2 \pi n_+ + \sin^2 \pi n_-) \qquad (61)$$

où E_F est l'énergie de Fermi comptée à partir du bas de la bande de conduction et z le nombre d'électrons de conduction par atome.

On peut maintenant discuter l'influence relative de ces deux couplages

dans les trois cas possibles :

- Dans les métaux de transition, la largeur des états liés virtuels d est importante : les orbitales se remplissent d'une façon continue et régulière quand on fait varier E_{oF} ; les nombres d'électrons dans les différentes orbitales sont différents de 0 ou 1 et le couplage résonance-résonance est important. Ce couplage dépend du remplissage des états liés virtuels d, mais est d'un ou de deux ordres de grandeur plus grand que le couplage de Ruderman-Kittel, pour les éléments magnétiques du milieu de la série des métaux de transition, comme par exemple le Manganèse dans le Cuivre.

- Dans le cas des terres rares normales, les niveaux liés virtuels 4f sont très éloignés du niveau de Fermi et le couplage résonance-résonance est tout à fait négligeable devant le couplage de Ruderman-Kittel. On sait d'ailleurs depuis longtemps que ce couplage de Ruderman-Kittel explique très correctement un grand nombre de propriétés des terres rares normales.

- Dans le cas du Cérium et de l'Ytterbium enfin, les états liés virtuels 4f sont proches du niveau de Fermi et les nombres d'électrons dans les différentes orbitables sont différents de 0 ou 1. Le couplage résonance-résonance dépend critiquement du remplissage des orbitales 4f et peut alors être beaucoup plus grand que le couplage de Ruderman-Kittel.

Le modèle d'état lié virtuel développé dans la partie 3 permet donc de clarifier le concept de niveau lié virtuel p et d et permet aussi de retrouver le modèle ionique pour les terres rares normales. Le cas des deux terres rares anormales, le Cérium et l'Ytterbium, est étudié en détail dans les parties 6 et 7. Cependant le modèle que nous avons appliqué aux cas physiques n'a été fait jusqu'à présent qu'à température nulle. Ce traitement est justifié dans le cas des états liés virtuels p et d (à l'exception des expériences d'effet Kondo), pour lesquels la largeur de l'état lié virtuel est très grande par rapport aux températures usuelles kT. Ce résultat est aussi valable pour les terres rares normales de configuration $4f^n$, car la température modifie très peu les résultats, si les orbitales sont pratiquement pleines ou pratiquement vides. Au contraire, dans le cas du Cérium et de l'Ytterbium, la largeur est de l'ordre de kT pour les températures usuelles et E_{oF} proche d'une valeur critique ; l'effet de la température est alors certainement important et nous l'étudions dans la partie 5.

§ 5. - ETUDE DE LA DEGENERESCENCE ORBITALE A TEMPERATURE FINIE

Dans cette partie, on étudie le cas dégénéré d'orbite à température finie. Ce traitement est certainement imparfait comme toute théorie utilisant l'approximation de Hartree-Fock. Cette théorie a deux défauts majeurs :
1°) L'approximation de Hartree-Fock est une théorie à un électron : on néglige l'entropie associée aux excitations collectives et on ne tient compte que de l'entropie associée aux excitations individuelles.

2°) Les fonctions d'onde qui décrivent les différentes orientations possibles du moment magnétique de l'impureté ne forment pas une base irréductible pour le groupe de rotation . On ne décrit donc pas l'entropie associée aux fluctuations des composantes transverses du spin; de toutes façons, dans le cas où les états localisés sont partiellement remplis, on ne sait pas calculer ce terme supplémentaire des excitations individuelles et on le néglige dans la suite. En définitive, on ne peut donc pas calculer le moment magnétique total dans la région paramagnétique et on ne sait en fait déterminer que sa composante le long de l'axe Oz.

L'influence de la température n'est importante que si la température kT est de l'ordre de la demi-largeur de l'état lié virtuel Δ. La température n'a pratiquement pas d'influence dans le cas des états liés virtuels p et d pour lesquels la largeur est de l'ordre de l'électron-volt et le traitement à température nulle permet de décrire complètement ces deux cas, comme nous l'avons vu dans la partie précédente. Ce traitement à température nulle est aussi valable pour les terres rares normales de configurations $4f^n$, car la température modifie très peu les résultats, si les orbitales sont pratiquement pleines ou pratiquement vides. Dans le cas du Cérium et de l'Ytterbium la largeur est de l'ordre de kT pour les températures usuelles et E_{oF} proche d'une valeur critique; l'effet de la température est certainement important. Le traitement à température finie développé dans cette partie s'applique donc essentiellement aux états liés virtuels 4f dans le Cérium et l'Ytterbium.

5.1. - FORMALISME A TEMPERATURE FINIE.

Quand on passe du traitement à température nulle au traitement à température finie, la seule modification dans l'approximation de Hartree-Fock vient de l'intégrale donnant le nombre $n_{m\sigma}$ dans chaque orbitale :

$$n_{m\sigma} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{m\sigma}(E,T)\, dE = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{m\sigma}(E)\, \frac{1}{1+\exp\frac{E-E_F}{kT}}\, dE \qquad (62)$$

où $\rho_{m\sigma}(E)$ est la densité d'états supplémentaire définie à température nulle et $\rho_{m\sigma}(E,T)$ la nouvelle densité d'états supplémentaire.

Soit, $n = G_T\left(\frac{E_{oF}}{\Delta}\right)$ la fonction de $\frac{E_{oF}}{\Delta}$ avec $\frac{\Delta}{kT}$ pour paramètre, définie par l'intégrale :

$$n = G_T\left(\frac{E_{oF}}{\Delta}\right) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{1+x^2}\, \frac{1}{1+\exp\frac{\Delta}{kT}\left(x+\frac{E_{oF}}{\Delta}\right)} \qquad (63)$$

et soit $\frac{E_{oF}}{\Delta} = \Phi_T(n)$ la fonction inverse de la fonction $G_T\left(\frac{E_{oF}}{\Delta}\right)$.

A température nulle $\Phi_{T=0}(n) = \operatorname{cotg} \pi n$.

Pour passer du système d'équations self-consistentes à température nulle au système à température finie, il suffit de remplacer la fonction $\operatorname{cotg} \pi n$ par la fonction $\Phi_T(n)$.

Le système d'équations self-consistentes s'écrit donc :

$$\Delta\, \Phi_T(n_{m\sigma}) = E_{oF} + \sum_{m'(\neq m)} (U_{mm'} - J_{mm'})\, n_{m'\sigma} + \sum_{m'} U_{mm'}\, n_{m'-\sigma} \qquad (64)$$

La fonction $\Phi_T(n)$, calculée dans l'appendice IV, a la même allure que la fonction $\operatorname{cotg} \pi n$ et sa valeur absolue augmente avec la température, quelle que soit la valeur de n.

L'énergie totale est obtenue à partir de l'expression générale (15) en prenant la forme de densité d'états $\rho_{m\sigma}(E,T)$ à température finie définie par (62) :

$$\mathcal{E} = \sum_{m,\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(E-E_F)\rho_{m\sigma}(E)\, dE}{1 + \exp \frac{E-E_F}{kT}} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,m' \\ (m\neq m')}} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m\sigma}\, n_{m'\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'} n_{m\sigma} n_{m'\sigma} \qquad (65)$$

et $$\frac{d\mathcal{E}}{dE_{oF}} = N = \sum_{m,\sigma} n_{m\sigma} \qquad (66)$$

5.2 - DOUBLE DEGENERESCENCE ORBITALE DANS LE CAS OU J = 0.

Le système d'équations self-consistentes (64) s'écrit quand J est nul :

$$\varphi_T(n_{m\sigma}) = \Phi_T(n_{m\sigma}) + \frac{U}{\Delta} n_{m\sigma} = \frac{E_{oF} + U N}{\Delta} \qquad (67)$$

A température nulle, la fonction $\varphi_{T=0}(n)$ est égale à la fonction $\varphi(n)$ définie dans la partie 3. La fonction $\varphi_T(n)$ est tracée sur la figure 35 pour différentes valeurs de la température et pour $\frac{U}{\Delta}$ donné. On peut faire une discussion graphique des équations (67) avec cette fonction $\varphi_T(n)$ comme à température nulle avec la fonction $\varphi(n)$.

Pour $\frac{U}{\Delta}$ donné (supérieur à π), la fonction $\varphi_T(n)$ a un maximum et un minimum pour les petites valeurs du rapport $\frac{kT}{\Delta}$, alors qu'elle n'a plus d'extremum au-dessus d'une valeur critique $\frac{kT_o}{\Delta}$ du rapport $\frac{kT}{\Delta}$ (La courbe $\varphi_T(n)$ a un point d'inflexion à tangente horizontale pour $n = \frac{1}{2}$). La valeur de $\frac{kT_o}{\Delta}$ augmente avec $\frac{U}{\Delta}$ ($\frac{kT_o}{\Delta}$ est de l'ordre de $\frac{1}{4}\ \frac{U}{\Delta}$ pour $U \gg \Delta$).

Pour $\frac{U}{\Delta}$ donné, quand la température est inférieure à T_o, on obtient, quand E_{oF} diminue, un cas magnétique de spin et d'orbite (région (I) sur la figure 18), puis un cas magnétique de spin avec les orbitales de même spin également remplies (région (II) sur la figure 18) et enfin un cas magnétique de spin et d'orbite (région (III) sur la figure 18). Les transitions qui font passer d'un cas au suivant sont du 1er ordre et les sauts ΔN du nombre total d'électrons à ces transitions diminuent quand la température augmente; ces sauts ΔN s'annulent pour $T = T_o$ et les valeurs de E_{oF} des transitions tendent vers $E_{oF} = -\frac{3U}{2}$. Au-dessus de T_o, la

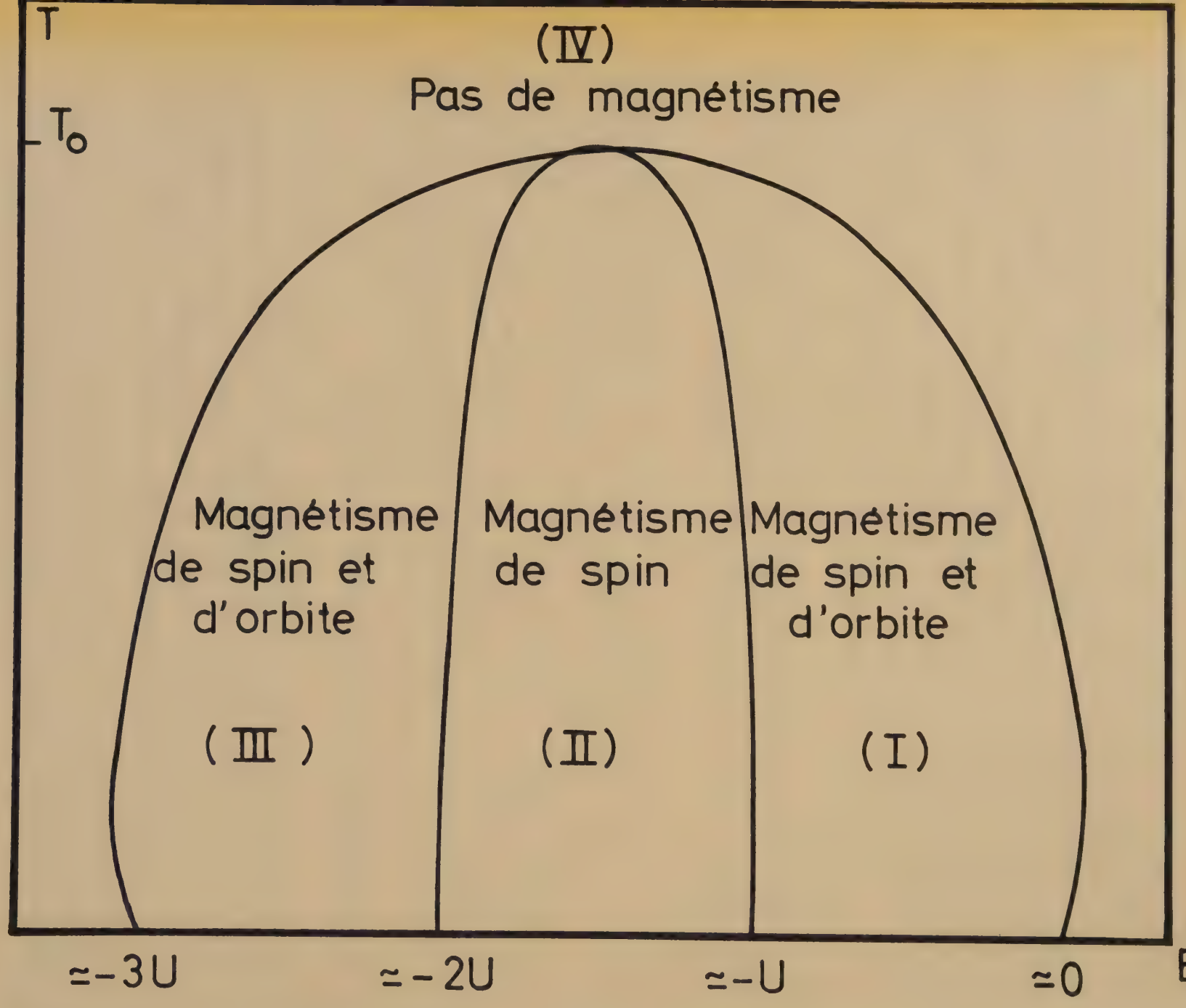


Fig-18 : Discussion en fonction de E_{of} et de la température pour $\frac{U}{\Delta}$ donné et $\frac{J}{\Delta} = 0$

solution n'est plus magnétique, quelle que soit la valeur de E_{oF} (région (IV) sur la figure 18). La figure 18 montre les différents cas possibles de magnétisme en fonction de E_{oF} et de T.

Dans le cas physiquement intéressant des états liés virtuels 4f, la valeur de U est très grande par rapport à Δ et la température T_o est de l'ordre de 50 à 100 Δ , c'est à dire de l'ordre de 10.000°K.kT_o est donc beaucoup plus grande que la valeur de kT pour les températures usuelles : seule la partie de la figure 18 voisine de l'axe T = 0 présente donc de l'intérêt.

5.3 - DOUBLE DEGENERESCENCE ORBITALE DANS LE CAS OU $J \neq 0$.

La résolution des équations (64) donne lieu à de longs calculs que nous ne développons pas ici. Nous présentons dans cette section d'abord les principaux résultats du cas général en fonction de U et de J, puis nous étudions un cas particulier intéressant pour l'étude du Cérium. Toutes les courbes de cette section 5.3. ont été calculées numériquement.

On étudie l'influence de l'intégrale d'échange dans le cas limite où $U > J >> \Delta$ valable pour les métaux de terres rares. On trouve le même diagramme (figure 19) en fonction de E_{oF} et de T montrant les différents cas possibles de magnétisme :
magnétisme de spin et d'orbite (régions (I) et (III) de la figure 19),
magnétisme de spin (région (II) de la figure 19) et pas de magnétisme (région(IV) de la figure 19). Cependant, l'ordre de transitions dépend maintenant de $\frac{J}{U}$ et de la température T.

A J/U donné, les première et quatrième transitions sont du 1er ordre à basse température et deviennent du second ordre au-dessus d'une certaine température critique T_c; de même les seconde et troisième transitions sont du 1er ordre à basse température et deviennent du second ordre au-dessus d'une autre température critique T_c', inférieure à T_c. Ces températures augmentent quand J/U diminue et tendent vers T_o quand J tend vers zéro; on retrouve le cas précédent pour J = 0 avec quatre transitions du 1er ordre. Au contraire, quand J/U augmente et tend vers 1 T_c et T_c' diminuent et tendent vers zéro: on a alors uniquement des transitions du 2ème ordre.

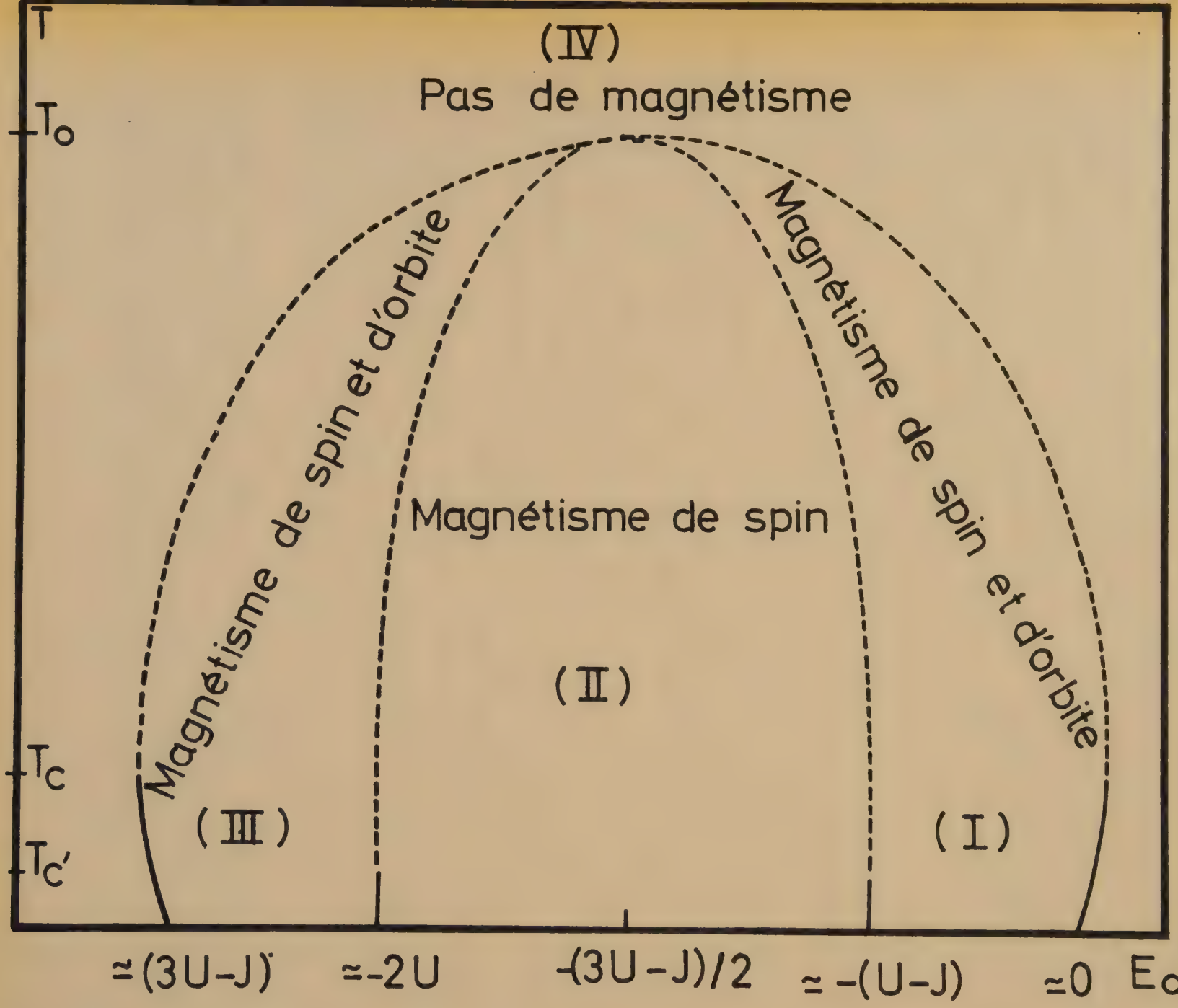


Fig-19 : Discussion en fonction de E_{oF} et de la température pour $\frac{U}{\Delta}$ et $\frac{J}{\Delta}$ donnés.

A température donnée, on trouve que les transitions sont du 1er ordre pour les petites valeurs du rapport J/U et du 2ème ordre pour les valeurs du rapport J/U voisines de 1. La valeur limite de J/U séparant ces deux domaines augmente avec la température (pour la première transition, elle est égale à 1 pour kT = 0 et à 2,25 pour kT = 8 Δ).

Pour bien se rendre compte de cette différence de comportement, on peut tracer, à une température donnée et pour différentes valeurs de J/U, le nombre total N d'électrons en fonction de E_{oF} au voisinage de la première condition de découplage orbital, comme le montre la figure 20 : la première transition est du 1er ordre s'il y a un changement de sens de variation de E_{oF} à la condition de découplage et du 2ème ordre dans le cas contraire.

Nous étudions maintenant en détail le cas intéressant pour l'étude du Cérium : la température critique T_c est petite par rapport à la température T_o, c'est à dire k T_c de l'ordre de quelques Δ, à comparer avec kT_o de l'ordre de 50 à 100 Δ. Cette valeur donnée de $\frac{T_c}{T_o}$ correspond à une valeur donnée de $\frac{J}{U}$ de l'ordre de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{2}$; nous prenons ici un rapport $\frac{J}{U} = \frac{3}{5}$ ($\frac{J}{\Delta} = 150$ et $\frac{U}{\Delta} = 250$) comme dans le traitement à température nulle. Nous ne discutons en détail que le cas de la première transition qui décrit le passage de la configuration $4f^o$ non magnétique à la configuration $4f^1$ magnétique de spin et d'orbite.

La résolution des équations (64) a été faite numériquement dans ce cas de la même façon qu'à température nulle; on calcule, pour chaque valeur de E_{oF}, les nombres d'électrons $n_{m\sigma}$ d'électrons dans les différentes orbitales, le nombre total d'électrons N et le moment magnétique M défini par (26).

La transition du cas non magnétique au cas magnétique reste du 1er ordre à basse température, comme à température nulle; cependant, le saut du nombre total N d'électrons diminue quand la température augmente (Figure 21). Ce saut s'annule à la température critique T_c et la transition est du 2ème ordre au-dessus de T_c. Pour chaque transition du 1er ordre, on a comme à température nulle l'égalité des deux aires limitées par la courbe donnant le nombre total N en fonction de E_{oF} et par la droite de E_{oF} constant à la transition, car E_{oF} et N sont variables conjuguées. Il est alors préférable de porter sur la figure 21 la valeur de E_{oF} en fonction du nombre total N d'électrons, afin d'avoir l'équivalent du diagramme de Clapeyron. Les points E'_n et E''_n de chaque côté de la discontinuité de N pour kT= nΔ

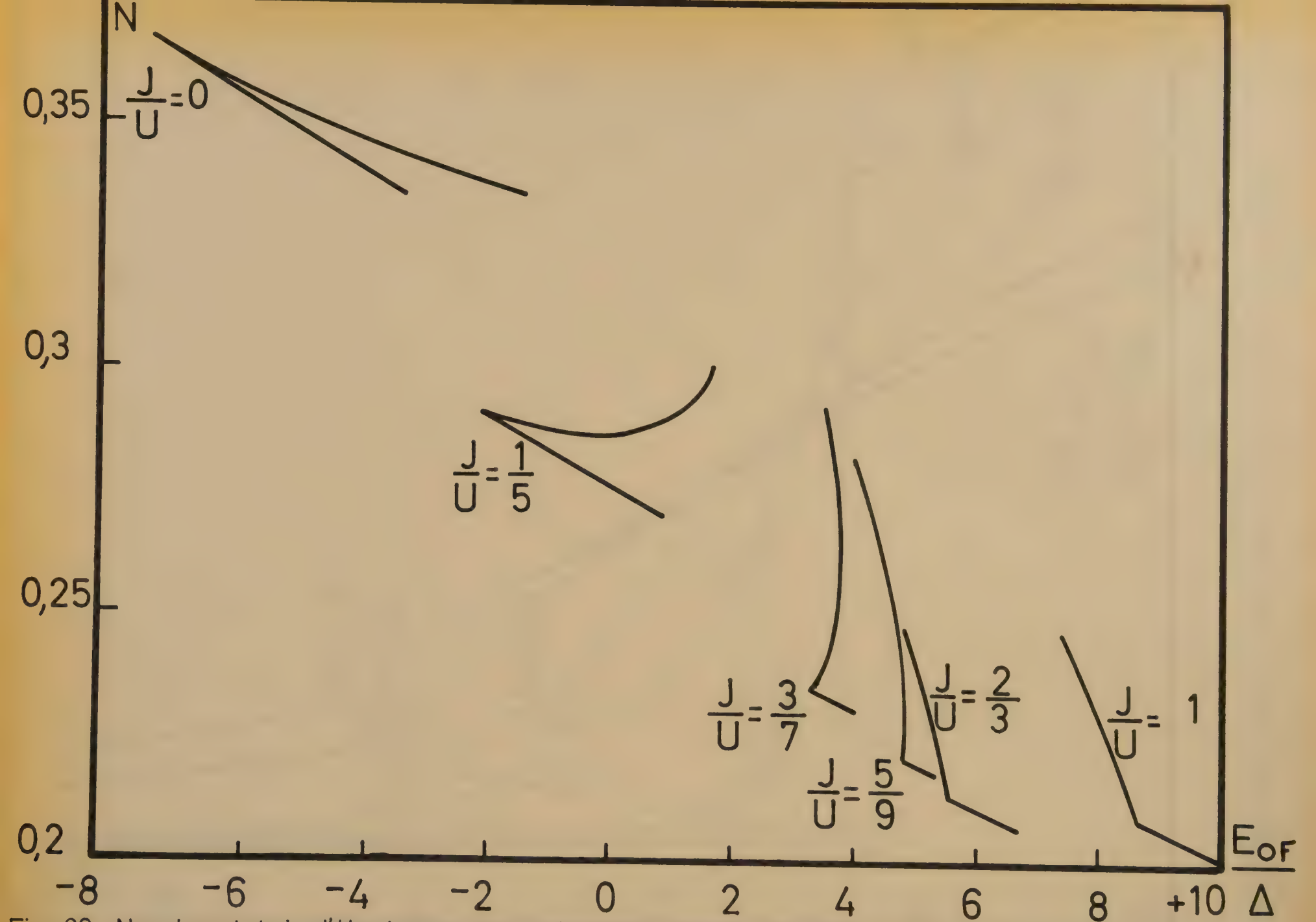


Fig-20: Nombre total d'électrons au voisinage de la condition de découplage d'orbite pour différentes valeurs de $\frac{J}{U}$ et à une température donnée $kT = 8\Delta$

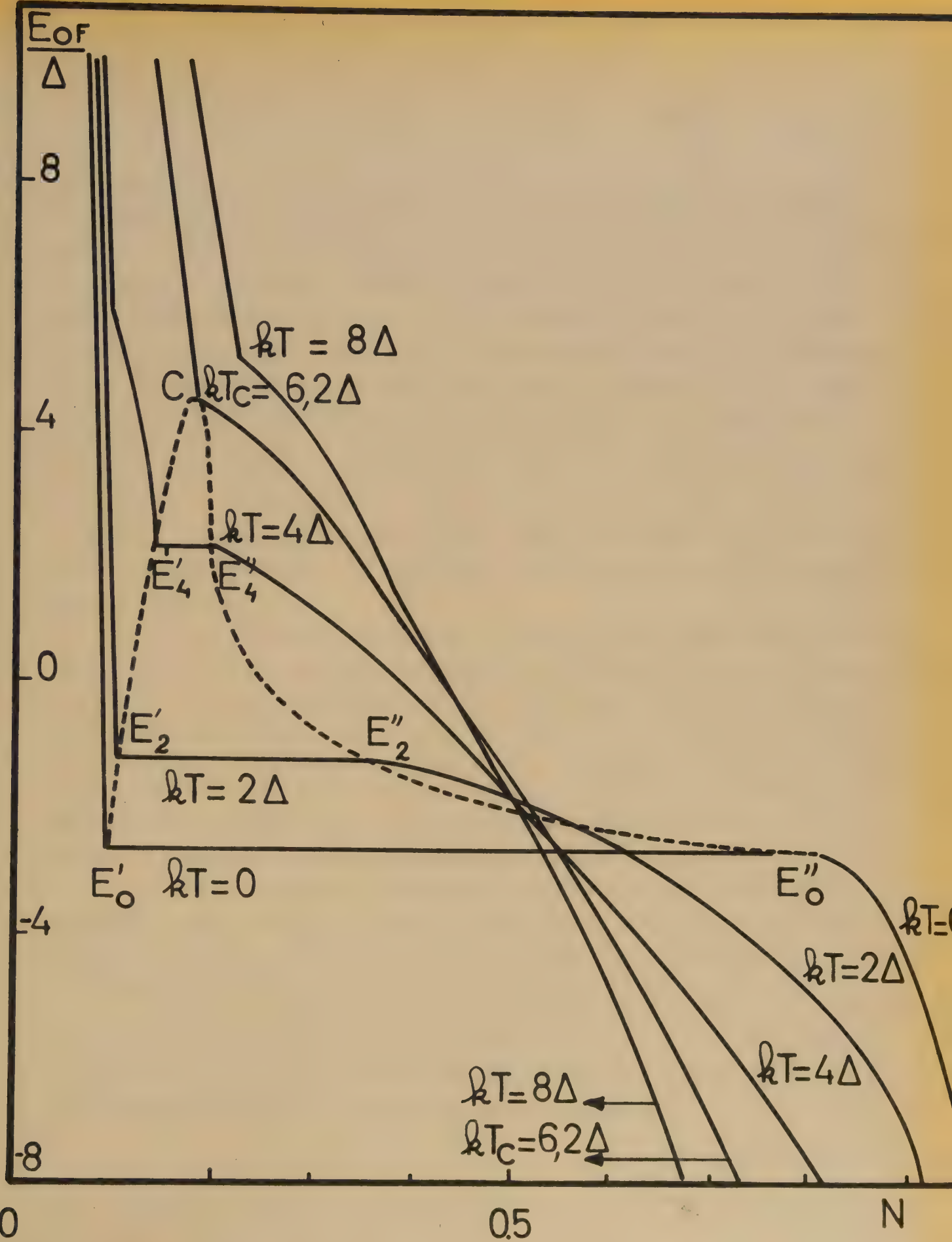


Fig-21: Nombre total d'électrons $\frac{U}{\Delta} = 250 - \frac{J}{\Delta} = 150$

se trouvent sur une courbe analogue à la courbe de saturation du diagramme de Clapeyron (courbe en pointillé sur la figure 21). Elle est tangente en C à la courbe de E_{oF} en fonction de N correspondant à la température T_c et par suite, présente en ce point C un maximum. La portion E'_oC de cette courbe est analogue à la courbe d'ébullition et la portion $C\,E''_o$ à la courbe de rosée pour l'équilibre liquide-vapeur; les segments $E'_n\,E''_n$ correspondent aux paliers de liquéfaction. Les points représentatifs des états d'équilibre où coexistent les deux phases se trouvent tous à l'intérieur de la courbe de saturation. Il y a cependant une différence importante avec l'équilibre liquide-vapeur : au-dessus de T_c, il ne subsiste qu'une transition du 2ème ordre; si donc on passe de l'état décrit par le point E'_n à l'état décrit par le point E''_n en tournant autour du point C, il y a certes augmentation continue du nombre total N d'électrons, mais aussi apparition de moment magnétique : la séparation entre les deux phases est bien marquée même au dessus de T_c.

Quand la température augmente, le saut du moment magnétique M diminue de la même façon que le saut de N et s'annule à la température critique T_c (Figure 22). Au-dessus de T_c, la transition est du 2ème ordre pour le moment magnétique, ce qui permet de séparer les deux phases même au-dessus de T_c. De plus il subsiste, à des températures inférieures à T_c, une solution magnétique de spin stable; quand E_{oF} diminue, on a dans ce cas, d'abord apparition graduelle par une transition du 2ème ordre de magnétisme de spin, puis une transition du 1er ordre qui fait passer du magnétisme de spin au magnétisme de spin et d'orbite.

Quand on augmente la température, la valeur de E_{oF} à la transition augmente, comme l'indique la figure 23. Cette figure représente le diagramme de phase avec un point critique C. Il est à remarquer que le diagramme de la figure 23 correspond à la partie du diagramme de la figure 19 voisine de l'axe T = 0.

Enfin, les résultats ne sont pratiquement pas modifiés par la température après la première transition et la figure 16 reste valable à température finie; on peut donc appliquer les résultats du traitement à température nulle aux terres rares normales, comme nous l'avons fait dans la partie 4.3.

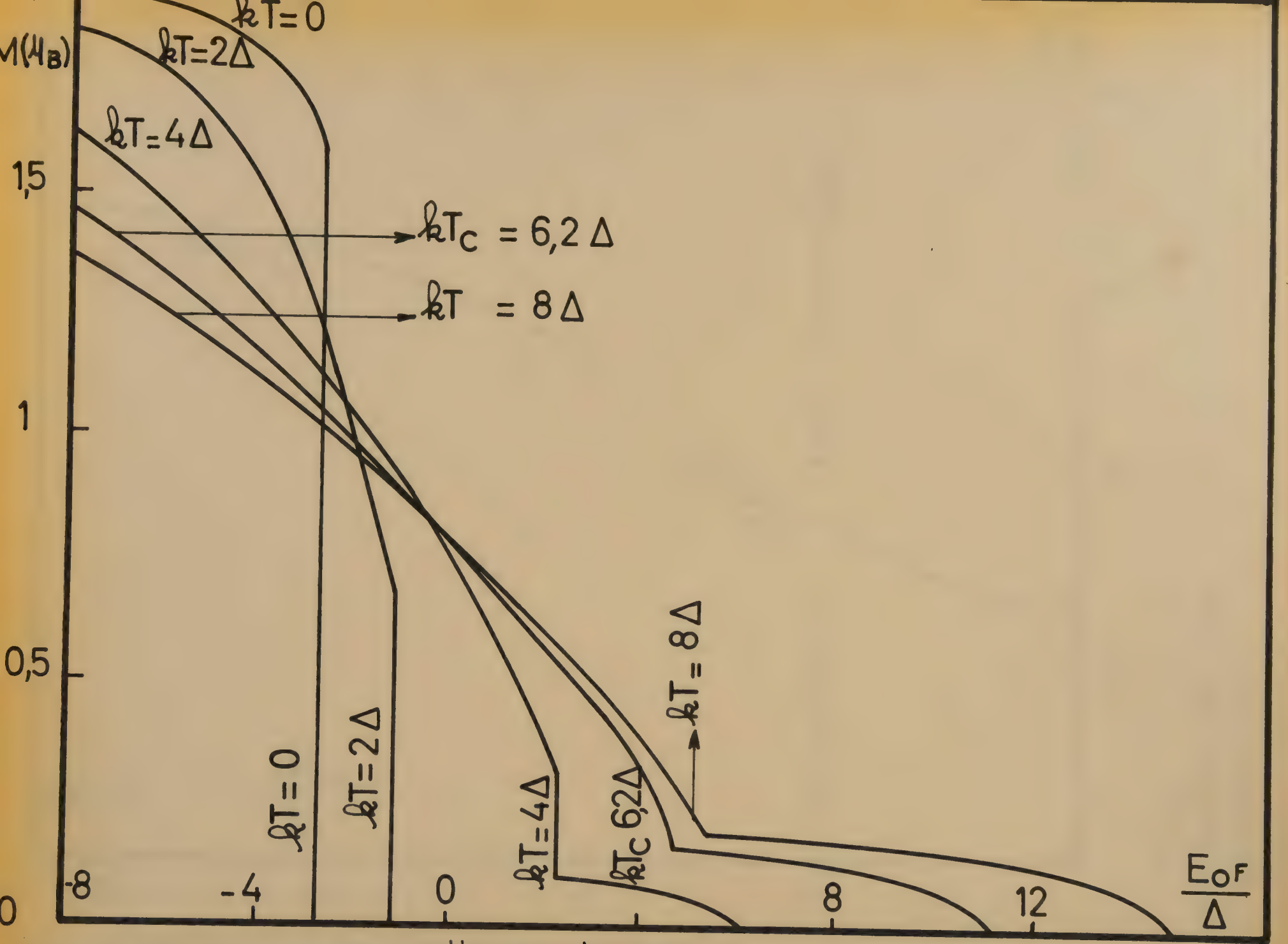


Fig-22: Moment magnétique. U 250 J 150

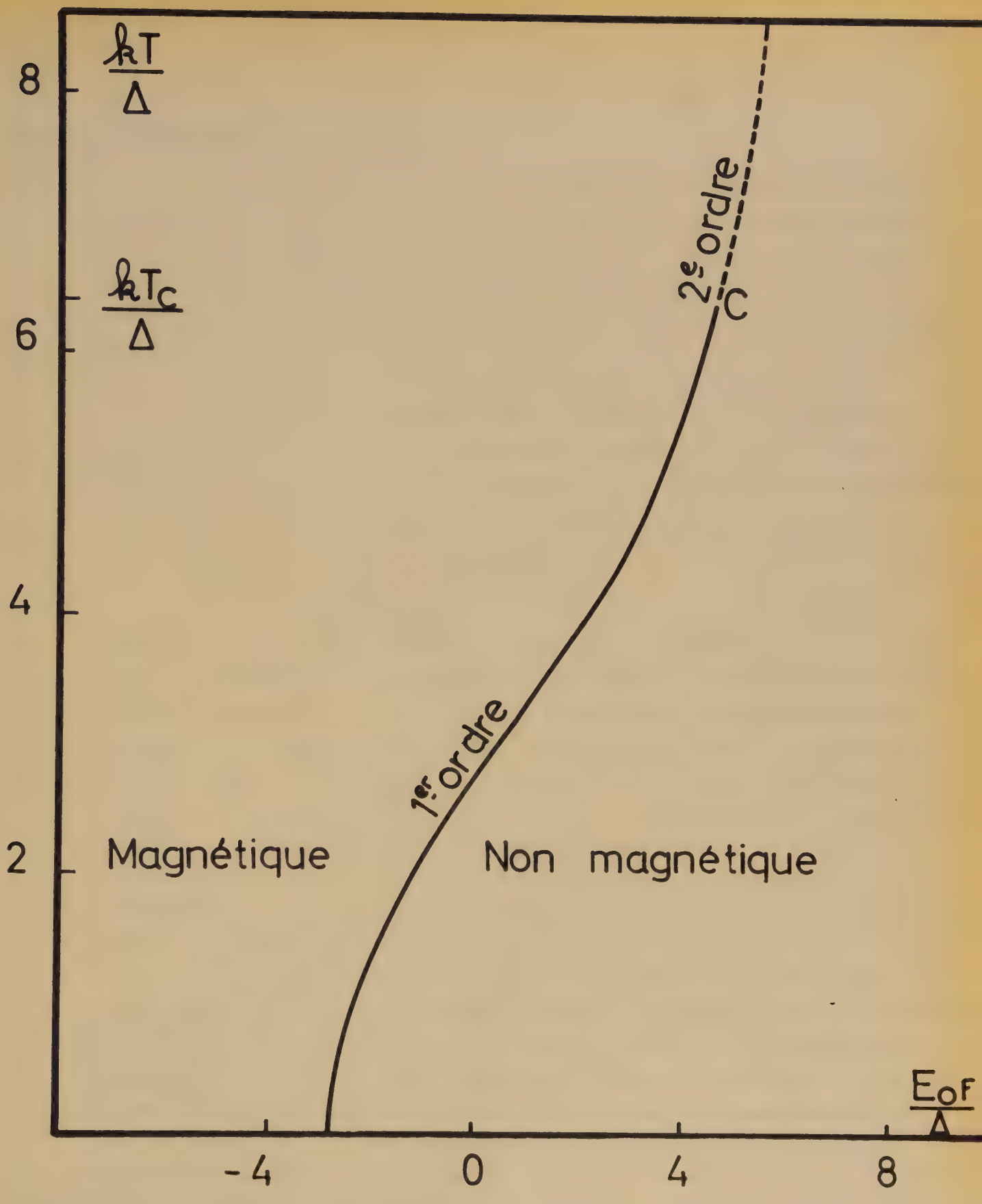


Fig-23 :

Diagramme de phase.

$\frac{U}{\Delta} = 250 - \frac{J}{\Delta} = 150$

5.4. - DEGENERESCENCE ORBITALE REELLE.

On peut traiter ce cas réel à température finie grâce au système d'équations(64) formellement de la même façon que le cas doublement dégénéré. La résolution du système (64) conduit à de longs et fastidieux calculs que nous n'avons pas fait en détail; nous n'avons calculé dans cette section que les valeurs des points caractéristiques et nous ne présentons ici que des résultats qualitatifs. Le seul cas réel physiquement intéressant à discuter est le cas des terres rares pour lesquelles F_o et F_2 sont grands par rapport à Δ.

On retrouve la même discussion en fonction des trois paramètres F_o, F_2 et T et on peut encore tracer un diagramme en fonction de E_{oF} et T analogue aux figures 18 et 19, avec 2 (2 ℓ + 1) régions pour les différents cas de magnétisme, séparées par des transitions d'un cas au suivant. La discussion de l'ordre des transitions est identique à celle du cas doublement dégénéré d'orbite, le rapport J/U étant remplacé par le rapport F_2/F_o.

On peut aussi discuter le cas réel avec couplage spin-orbite à température finie. Comme le couplage spin-orbite est important dans les terres rares, on utilise la représentation (j,j_z), comme nous l'avons décrit dans les parties 3.3.3. et 4.3. Il ne subsiste alors jamais de solution magnétique de spin avec le moment orbital bloqué. On peut encore tracer un diagramme en fonction de E_{oF} et de T analogue aux figures 18 et 19 : quand E_{oF} diminue, on rencontre une région sans magnétisme, puis (2 ℓ - 1) régions avec un magnétisme de spin et d'orbite, une région sans magnétisme, puis (2 ℓ + 1) régions avec un magnétisme de spin et d'orbite et enfin la région sans magnétisme. Pour une transition du 1er ordre, la discontinuité du nombre total d'électrons diminue quand la constante ξ de couplage spin-orbite augmente.

Enfin, dans le cas particulier de la figure 22, le comportement du moment magnétique lors de la première transition est clarifié par l'introduction d'un fort couplage spin-orbite : il ne subsiste plus de cas intermédiaire de magnétisme de spin stable à des températures élevées et inférieures à la température critique. La transition se fait dans tous les cas, directement d'un état non magnétique à un état magnétique de spin et d'orbite : elle est du 1er ordre en dessous de la température critique T_c et du 2ème ordre au-dessus de T_c. Les figures 24a et 24b montrent la variation du nombre total d'électrons et du moment magnétique en fonction de E_{oF}, dans le cas où $F_o > F_2 \gg \xi > \Delta$. (Nous n'avons calculé pour ces courbes qualitatives que les valeurs des points caractéristiques).

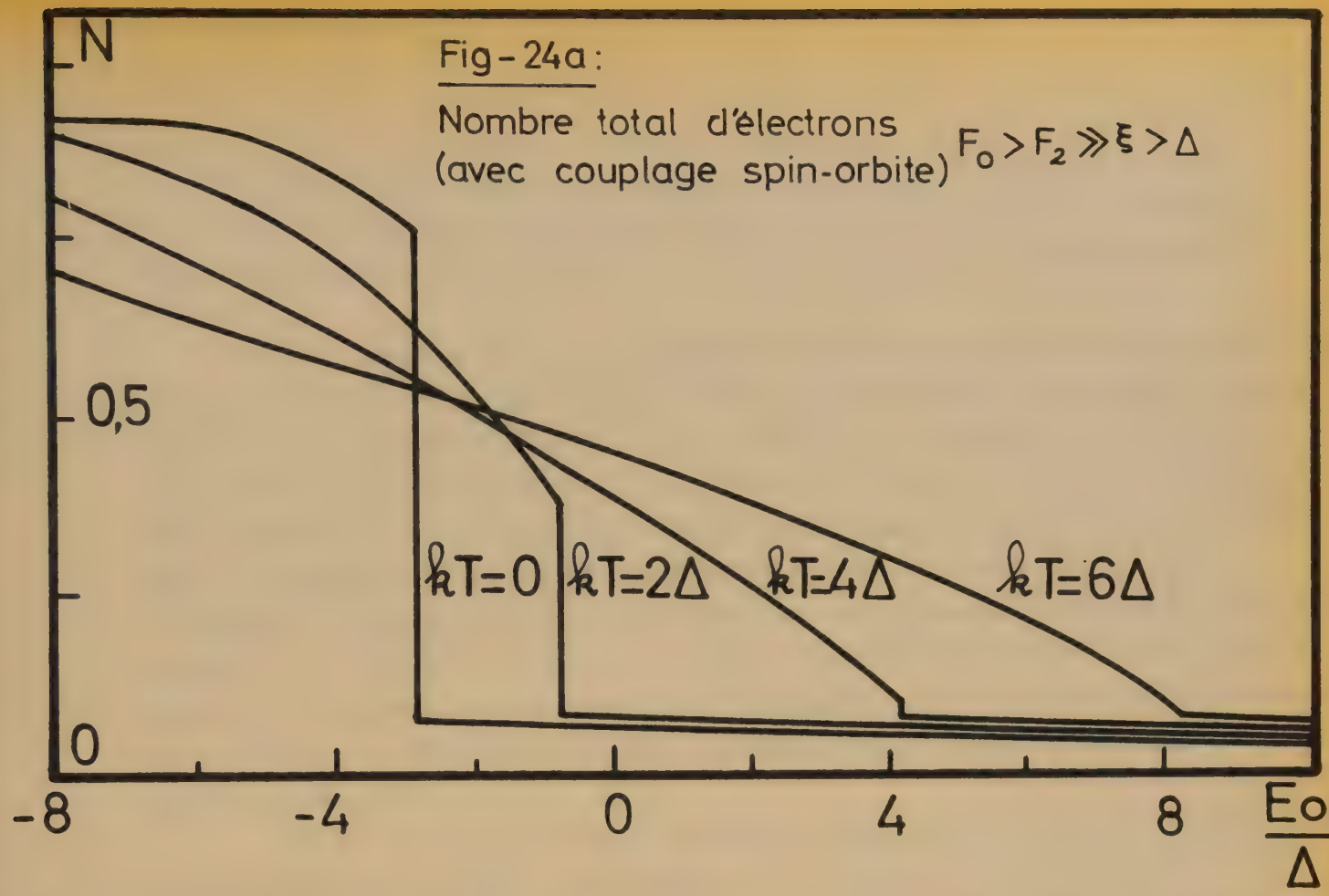


Fig-24a :

Nombre total d'électrons (avec couplage spin-orbite) $F_0 > F_2 \gg \xi > \Delta$

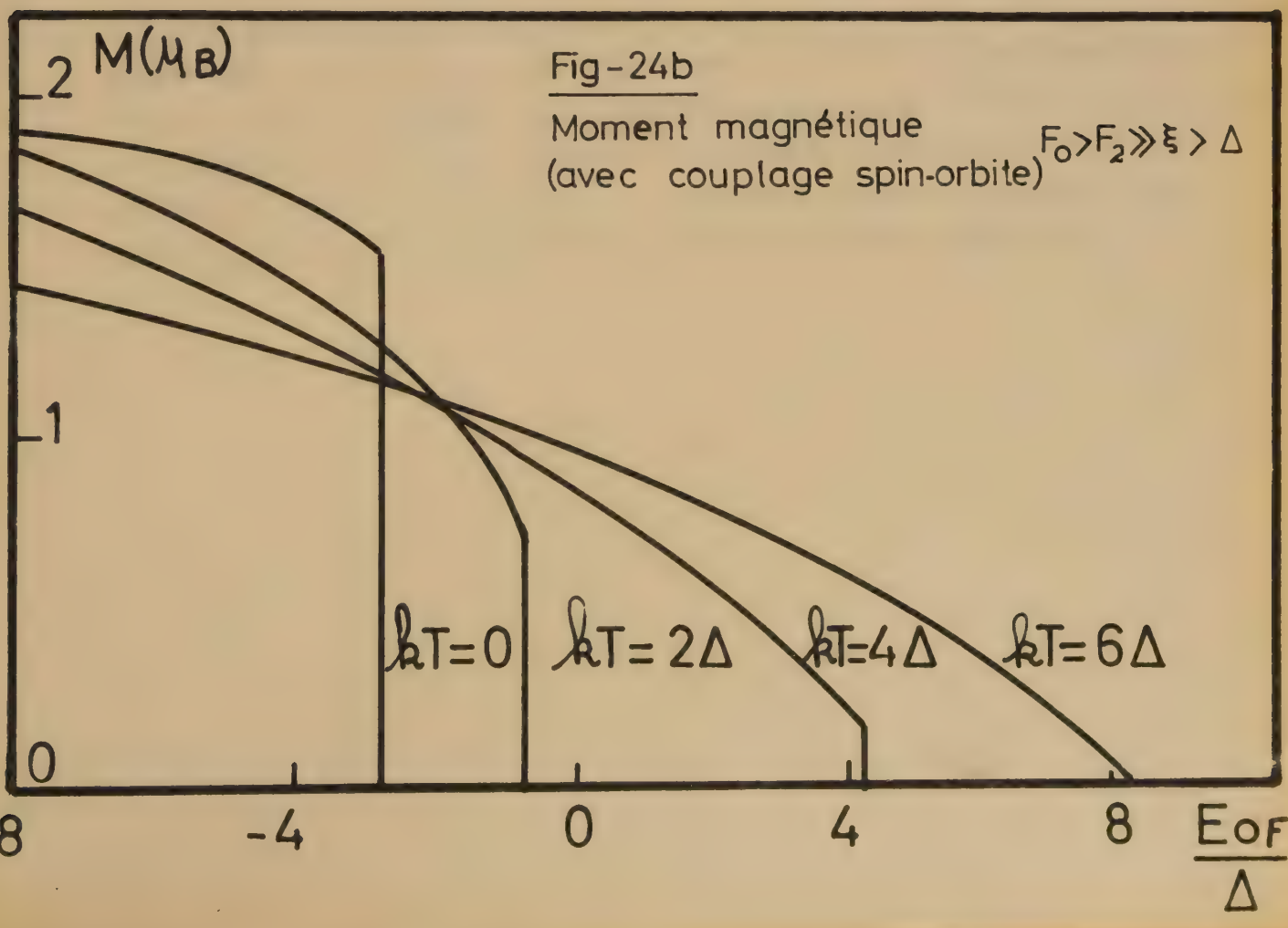
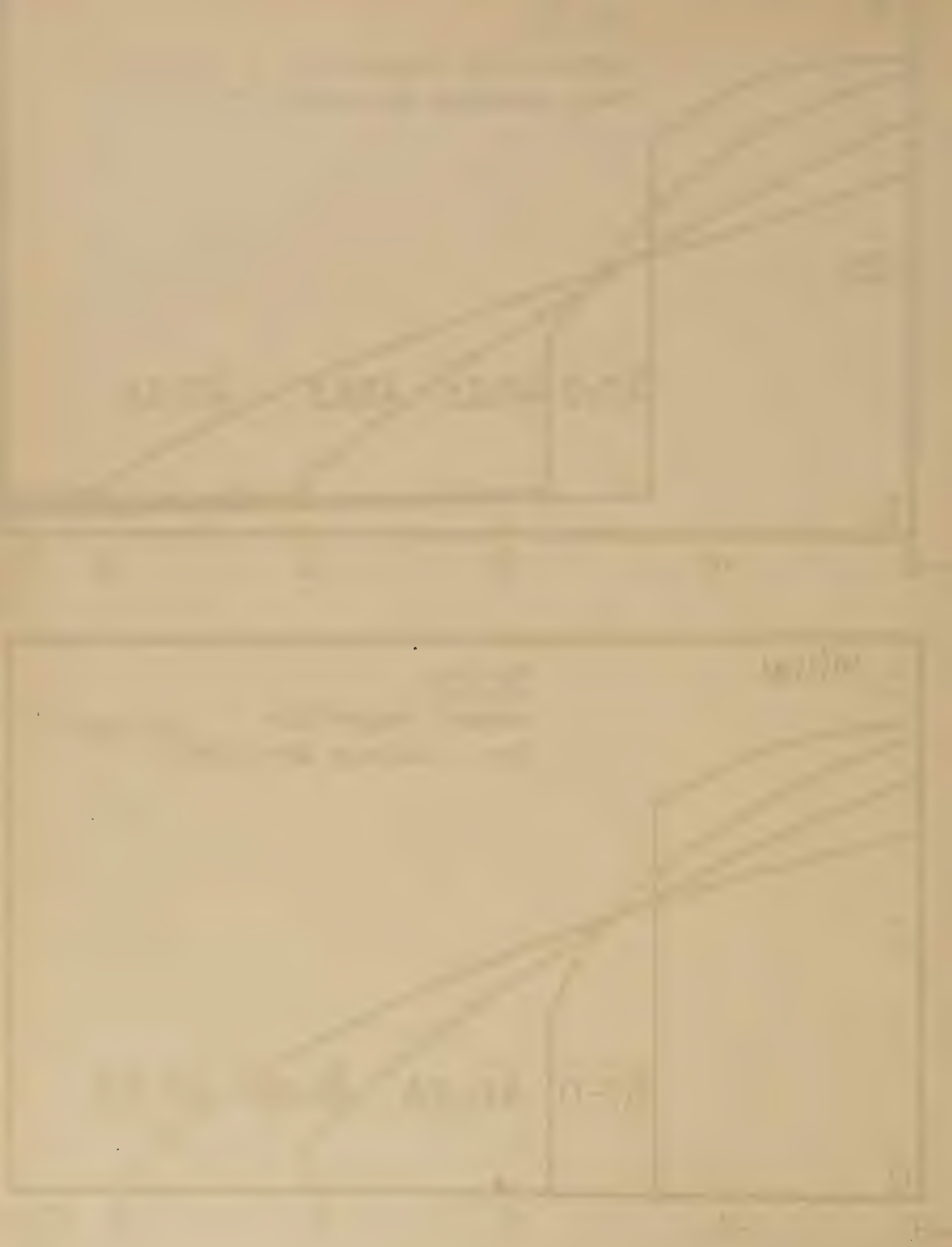


Fig-24b

Moment magnétique (avec couplage spin-orbite) $F_0 > F_2 \gg \xi > \Delta$



Nous n'avons étendu notre modèle à température finie dans le cas où $U > J >> \Delta$, valable pour les métaux de terres rares. Nous avons pu déduire une discussion générale des différentes solutions magnétiques en fonction de U, J et kT.

On a ainsi pu mettre en évidence un diagramme de phase théorique avec un point critique qui permettra de rendre compte correctement du diagramme de phase anormal du Cérium dans la partie 6. Pour obtenir une température critique T_c raisonnable, c'est à dire de l'ordre de quelques centaines de degrés Kelvin, nous avons pris une valeur de l'intégrale d'échange effective inférieure mais du même ordre de grandeur que l'intégrale de Coulomb effective. Cette importance de l'intégrale d'échange va dans le même sens que les arguments qualitatifs développés au début de la partie 4: on sait en effet que les corrélations réduisent d'une façon moins importante la valeur de J que la valeur de U et que par suite l'intégrale d'échange éffective doit être du même ordre de grandeur que U_{eff} dans le cas d'un métal réel.

Enfin, nous avons trouvé dans notre modèle que le passage d'une solution non magnétique à une solution magnétique à la condition de découplage se faisait toujours avec une discontinuité dans la dérivée du moment magnétique; en particulie au-dessus du point critique, on obtient des transitions du 2ème ordre bien nettes. On peut se demander si ce concept de transition du 2ème ordre n'est pas directement relié à l'approximation de Hartree-Fock elle-même et si, en dehors de cette approximation, on n'aurait pas apparition graduelle de magnétisme sans discontinuité dans la dérivée du moment magnétique.

§ 6. - ETUDE DU CERIUM

Dans la partie 4.3., nous avons vu que les propriétés du métal de Cérium pur, en particulier le rayon atomique et la structure cristalline, étaient différentes de celles des autres terres rares. Nous étudions d'abord en détail le diagramme de phase anormal du Cérium et les propriétés de ses différentes phases puis nous essayons d'interpréter ces expériences à l'aide du modèle d'état lié virtuel. Le modèle d'impureté développé dans les parties théoriques décrit typiquement une impureté de terre rare dans une matrice normale. Dans la section 6.2., nous décrivons un modèle simple adapté au métal pur ; dans la section 6.3., nous en déduisons les courbes isothermes et le diagramme de phase du métal pur et enfin dans la section 6.4., nous étudions les propriétés des deux phases α et γ cubiques faces centrées du Cérium.

6.1. - SITUATION EXPERIMENTALE.

Le Cérium a un diagramme de phase avec quatre phases solides : deux phases cubiques faces centrées α et γ, une phase hexagonale double β et une phase δ cubique centrée de haute température (K.A. Gschneidner et al. 1962 ; A. Javaraman 1965 a) (Figure 25).

Les phases α et γ sont toutes les deux cubiques faces centrées avec un changement de paramètre cristallin important de l'ordre de 6 % à pression ordinaire ($a = 4{,}85$ Å pour le Cérium -α et $a = 5{,}16$ Å pour le Cérium -γ), ce qui entraîne un changement de volume de 3,20 cm^3/mole (17 % du volume total) à pression ordinaire (K.A. Gschneidner et al. 1963). Le rayon atomique du Cérium -γ est presque sur la même droite que les rayons des terres rares normales, tandis que celui du Cérium -α est nettement plus petit. A partir de ces mesures de rayon atomique et aussi de mesures magnétiques et d'effet Hall, on peut estimer le nombre d'électrons de conduction. La valence, définie comme égale au nombre d'électrons de conduction, a été estimée à 3,06 pour le Cérium -γ et à 3,67 pour le Cérium -α (K.A. Gschneidner et al. 1963). Ces résultats sont imprécis et

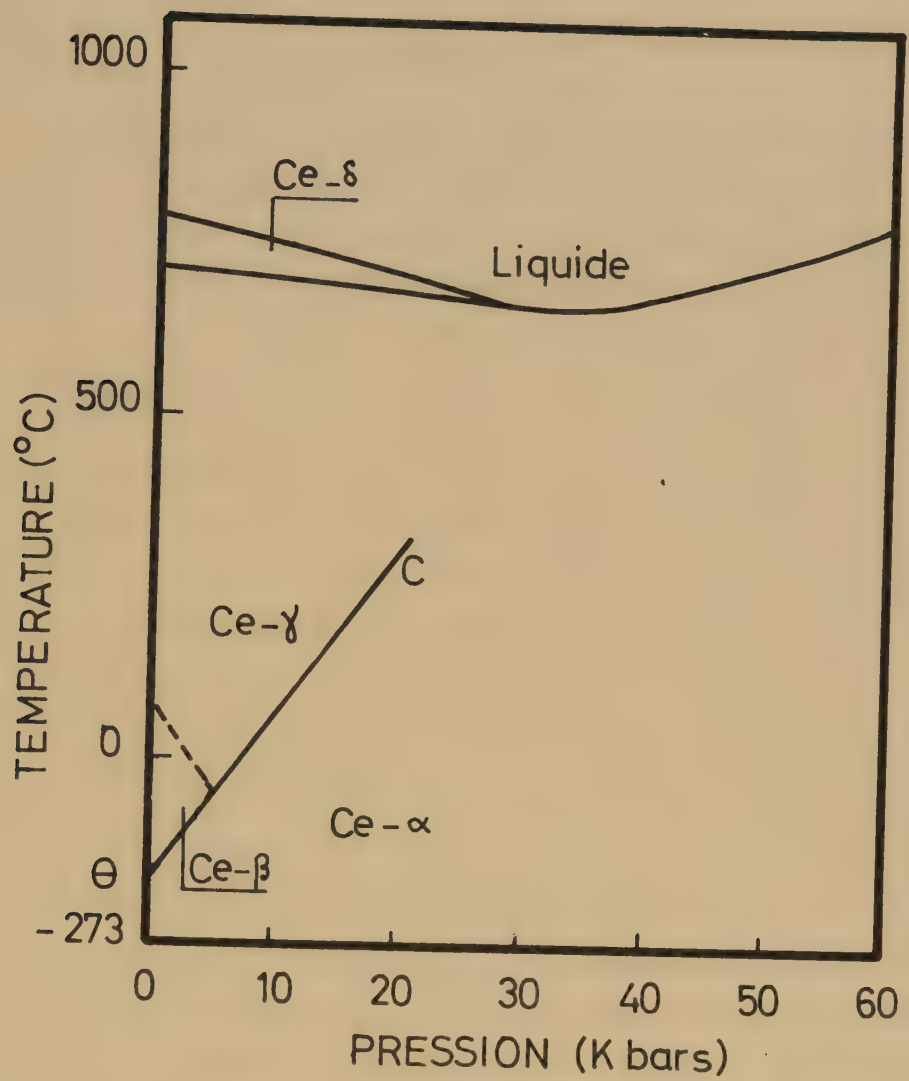


Fig - 25 :

Diagramme de phase du Cerium
(A . Jayaraman, 1965 a)

certainement critiquables, mais il n'en demeure pas moins le fait qualitatif que les nombres d'électrons de conduction sont très différents dans ces deux phases. A température ordinaire, la chaleur latente à la transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$ est très importante, de l'ordre de 700 cal/mole (R.I. Beecroft et al. 1960 ; K.A. Gschneidner al al. 1962 ; A. Jayaraman 1965.a)*.

La discontinuité de volume atomique et la chaleur latente à la transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$ diminuent quand on augmente la température et la pression et disparaissent au point critique C du diagramme de phase (figure 25). Les mesures de changement de volume atomique placent ce point critique C à une température de 630° K et à une pression de 20 Kbar (R.I. Beecroft et al. 1960) et celles de chaleur latente donnent 553° K et 18 Kbar (E.G . Ponyatovskii 1958). D'autre part, si l'on mesure la résistance à température ordinaire en fonction de la pression, on constate une discontinuité importante à la transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$. Cette discontinuité diminue quand la température augmente et disparaît au point critique C (Figure 26). Les mesures de résistance placent ce point critique à 550° K et 17,5 Kbar (A. Jayaraman 1965.a). A cause des difficultés expérimentales, ces mesures ne sont pas très précises ; cependant il est bien établi qu'il existe un point critique C ($T_c \sim 550°$ K à 600° K et $p_c \sim 18$ à 20 Kbar) qui ressemble, à première vue, à un point critique dans un diagramme liquide-vapeur. On ne peut pas cependant pousser l'analogie plus loin, car, en tournant autour du point critique, on peut passer de la phase α à la phase γ avec un changement continu de volume atomique et on doit alors avoir apparition d'un moment magnétique sur chaque atome de Cérium. En effet, le Cérium -α est non magnétique et ne présente qu'un paramagnétisme constant. Au contraire, la phase γ est une phase désordonnée magnétiquement et possède un moment magnétique donnant une susceptibilité de Curie-Weiss à pression normale ; le moment magnétique par atome est de l'ordre de 2,5 magnétons de Bohr (Y.A. Rocher 1962 ; S. Arajs et al. 1961), ce qui est presque la valeur théorique de l'ion trivalent Ce^{+++}.

Enfin, des expériences d'absorption optique dans l'infra-rouge ont

---

* On a trouvé récemment une nouvelle phase cubique faces centrées avec un paramètre cristallin a = 5,123 Å (K.A. Gschneidner al. 1963) intermédiaire entre les paramètres cristallins des deux phases α et γ. Cette phase est obtenue en refroidissant ou en chauffant le Cérium au passage de la transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$ et, une fois formée, cette phase est stable à température ordinaire.

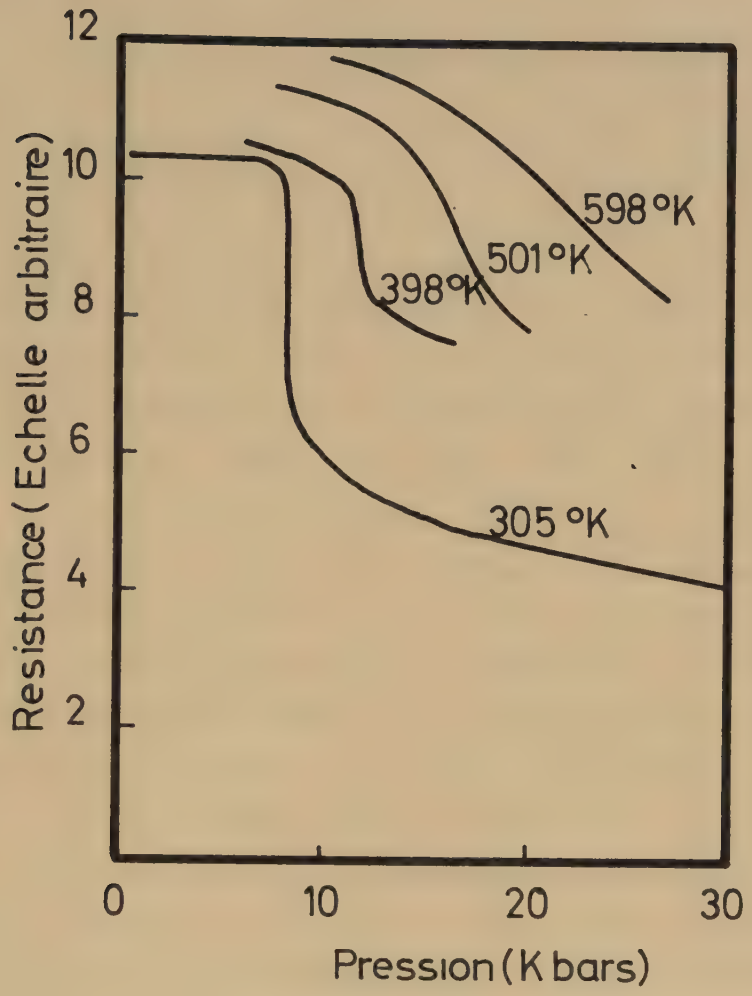


Fig - 26 :

Resistance du Cérium cubique faces centrées. (A. Jayaraman, 1965a)

été faites sur le Cérium -γ à 298° K (J.F. Wilkins et al. 1962) et ont montré une large absorption à une longueur d'onde de 15,5 microns, ce qui correspond à une énergie de 0,076 eV ; la larteur totale de la transition est de 0,02 eV.

La phase β est hexagonale double (a = 3,673 Å et c = 11,802 Å)(K.A. Gschneidner et al. 1963) et se forme en refroidissant le Cérium -γ en dessous de 250° K à pression normale. Le rayon de 1,826 Å est presque égal à celui du Cérium-γ et on estime que les nombres d'électrons de conduction sont les mêmes dans les phases β et γ. Ce résultat est confirmé par la faible différence de volume (-0,074 cm^3/mole) et la faible chaleur latente, de l'ordre de 10 cal/mole, à la transformation β ↔ γ (K.A. Gschneidner et al. 1962). De plus, la phase β est une phase magnétique ordonnée antiferromagnétiquement (J.M. Lock 1955 ; D.H. Parkinson et al. 1957 ; Y.A. Rocher 1962 ; M.K. Wilkinson et al. 1961).

La phase δ cubique centrée existe à haute température, juste en dessous en température de la phase liquide ; cette phase est paramagnétique et le moment magnétique ne subit pas de variation notable quand on passe de la phase γ à la phase δ en augmentant la température à pression normale (C.R. Burr et al. 1966). Le nombre d'électrons de conduction de la phase δ est encore le même que celui de la phase γ, ce qui est confirmé par la très faible variation de volume (- 0,037 cm^3/mole) à la transformation γ ↔ δ (A. Jayaraman 1965.a).

Le diagramme de phase liquide-solide du Cérium est anormal, car la pente de la ligne de séparation de ces deux phases est négative ; ceci correspond à une diminution de volume atomique (- 0,228 cm^3/mole) quand on passe du solide au liquide (A. Jayaraman 1965.a) ; certains auteurs pensaient que cette contraction devait conduire à un passage partiel d'électrons 4f dans la bande de conduction et à une diminution du moment magnétique. Cependant, les premiers résultats sur le moment magnétique dans la phase liquide donnent le même moment que dans la phase γ (C.R. Burr et al. 1966).

6.2. - MODELE THEORIQUE POUR LE METAL PUR.

Nous appliquons les résultats de la partie 5 au cas du métal pur de Cérium pour expliquer son diagramme de phase anormal (figure 25). Nous ne considérons dans toute cette section que le cas d'une double dégénérescence orbitale. Jusqu'à présent, nous n'avons traité que le cas d'une impureté de terre rare dans une matrice normale et ce modèle permet de mettre en évidence

un diagramme de phase théorique (figure 23) avec un point critique, séparant la phase non magnétique de la phase magnétique ; ce diagramme relie la valeur de E_{oF} de la transition à la température T. La demi-largeur Δ de l'état lié virtuel a été estimée à quelques centièmes d'électron-volt, d'après les expéreinces d'absorption optique (J.F. Wilkins et al. 1962) ou d'après les récents calculs de bandes (J.O. Dimmock et al. 1964). De plus, pour avoir une valeur raisonnable de la température T_c du point critique, on doit prendre un rapport J/U de l'ordre de 1/2 à 1/3.

Comme nous l'avons expliqué dans la partie 4.3., on considère le métal pur comme une collection d'impuretés indépendantes. On applique le modèle d'impureté au cas du métal pur, car les fonctions d'onde 4f ont une extension spatiale très petite par rapport aux distances interatomiques. Cette approximation est d'autant plus valable qu'on a des moments magnétiques désordonnés et est donc plus justifiée dans les phases paramagnétiques, comme le Cérium -γ.

Pour une impureté de Cérium dans une matrice normale, la variation du nombre d'électrons de conduction avec la pression est infiniment petite par rapport au nombre total d'électrons de conduction de la matrice ; le transfert d'électrons des états liés virtuels 4f à la bande de conduction se fait à l'énergie de Fermi. Au contraire, dans le métal pur de Cérium, le transfert d'électrons est fini et il faut en tenir compte correctement dans le calcul de l'énergie.

On construit ici un modèle simple pour décrire le métal pur de Cérium en partant de la situation du Lanthane qui a trois électrons de conduction.

L'énergie libre $\mathcal{G}_L$ du métal pur de Lanthane est :

$$\mathcal{G}_L \simeq \mathcal{G}_o + \frac{\alpha}{2} (v - v_o)^2 \qquad (68)$$

$\mathcal{G}_o$ est une constante indépendante du volume et v_o le volume atomique du Lanthane à pression nulle. La formule (68) est valable pour de petites variations de volume. En faisant varier le volume à température et pression constantes, la variation d'enthalpie libre doit être nulle. Nous négligeons les termes d'entropie dus aux phonons et aux électrons de conduction, car la largeur de bande est certainement très grande par rapport à kT. Ceci revient à négliger l'expansion thermique du Lanthane.

L'enthalpie libre G_L par atome est donc :

$$G_L = \mathcal{G}_L + pv \simeq \mathcal{G}_o + \frac{\alpha}{2}(v - v_o)^2 + pv \qquad (69)$$

Le volume atomique v correspondant à la position d'équilibre stable du cristal est déterminé par le minimum de G par rapport à v, ce qui donne l'équation d'état :

$$p \simeq - \alpha(v - v_o) \qquad (70)$$

où α est directement relié à la compressibilité K_o du Lanthane :

$$\alpha = \frac{1}{K_o \, v_o} \qquad (71)$$

Dans le cas du Cérium, nous faisons les approximations suivantes :

- la bande de conduction est identique à celle du Lanthane.
- la densité d'états n(E) de cette bande au voisinage du niveau de Fermi est constante et indépendante du volume.

Par contre, nous tenons compte de la variation du niveau de Fermi $\varepsilon_F(v)$ du Lanthane avec le volume. Nous vérifierons que ces approximations sont cohérentes. Dans ces conditions, si le Cérium a $3 + N_c$ électrons de conduction (le nombre d'électrons f est $N = 1 - N_c$), le niveau de Fermi E_F correspondant au volume v est :

$$E_F = \varepsilon_F(v) + \frac{N_c}{n(E_F)} \qquad (72)$$

L'état lié virtuel 4f introduit dans l'expression de l'énergie libre le terme $\mathcal{G} + N E_F$ où $\mathcal{G}$ est définie par l'équation (65) valable pour une impureté. L'entropie associée aux électrons 4f est contenue dans (65). L'enthalpie libre par atome est donc :

$$G \simeq \mathcal{G}_L + N_c \left[\varepsilon_F(v) + \frac{N_c}{2n(E_F)}\right] + \mathcal{G} + N E_F + pv \qquad (73)$$

d'où l'on tire :

$$dG = \alpha(v - v_o)\, dv + p\,dv + N_c\, d\,\varepsilon_F \qquad (74)$$

dG = 0 donne :

$$p = -\alpha(v - v_o) - N_c \frac{d\,\varepsilon_F}{dv} \qquad (75)$$

et l'équation (72) s'écrit :

$$E_F = \varepsilon_F(v_o) + \frac{d\,\varepsilon_F}{dv}(v - v_o) + \frac{N_c}{n(E_F)} \qquad (76)$$

N est donné en fonction de $E_o - E_F$ par les courbes théoriques de la partie 5 (figure 21) ; appelons F(N) la fonction inverse :

$$E_o - E_F = F(N) \qquad (77)$$

Les équations (75), (76) et (77) permettent de déterminer les isothermes et le diagramme de phase du Cérium.

Nous supposons que $\frac{d\varepsilon_F}{dv}$ est constant, ce qui est raisonnable pour les pressions envisagées dans le cas du Cérium. $d\varepsilon_F/dv$ pourrait être déterminée à partir de la variation du potentiel d'extraction avec la pression dans le Lanthane ; comme on ne possède pas de telles données, on peut déterminer $d\varepsilon_F/dv$ par les valeurs expérimentales des volumes atomiques du Lanthane, du Cérium -γ et du Cérium -α. En effet, loin de la transition Cérium $\alpha \leftrightarrow$ Cérium γ, N_c est pratiquement constant (figure 21). Le volume atomique à pression nulle doit être donné par :

$$v = v_o - \frac{N_c}{\alpha} \frac{d\varepsilon_F}{dv} \qquad (78)$$

Nous pouvons donc calculer $d\varepsilon_F/dv$ à partir des données du tableau ci-dessous relatives au Lanthane et au Cérium :

	Volume atomique (10^{24} cm^3)	Compressibilité (10^6 cm^2/Kg)	N_c	Kv (10^{29} cm^5/Kg)
Lanthane	$v_o = 35,5$	4,13	0	14,7
Cérium γ	$v_\gamma = 34,5$	4,10	$\simeq 0,1$	14,1
Cérium α	$v_\alpha = 28,5$	4,72	$\simeq 0,7$	13,5

$$\eta = \frac{d\varepsilon_F}{dv} = \frac{\alpha}{N_c} (v_o - v_\alpha) \qquad (79)$$

ce qui donne :

$$\eta = 7.10^4 \text{ kg/cm}^2$$

Dans cette approximation, on peut calculer $v_\gamma \simeq 34.5\ 10^{-24}$ cm^3 en bon accord avec la valeur expérimentale. De plus, on doit alors avoir Kv constant. Le tableau montre que les valeurs de Kv sont assez proches, en particulier pour les deux phases du Cérium. Ceci est une bonne justification des approximations faites sur n(E).

6.3. - DETERMINATION DES ISOTHERMES ET DU DIAGRAMME DE PHASE.

On peut déterminer les courbes isothermes à partir des équations (75), (76) et (77). En reportant la valeur de $(v - v_o)$ donnée par l'équation (76) dans l'équation (75), on trouve :

$$\frac{\eta}{\alpha} p = - \left[E_F - \varepsilon_F(v_o) - \frac{N_c}{n(E_F)} \right] - N_c \frac{\eta^2}{\alpha} \qquad (80)$$

et en utilisant la formule (77), on obtient :

$$\frac{\eta}{\alpha} (p - p_o) = F(N) - N \left(\frac{1}{n(E_F)} - \frac{\eta^2}{\alpha} \right) \qquad (81)$$

où la constante p_o est déterminée par :

$$\frac{\eta}{\alpha} p_o = E_o - \varepsilon_F(v_o) - \left(\frac{1}{n(E_F)} - \frac{\eta^2}{\alpha}\right) \tag{82}$$

L'équation (81) permet d'obtenir la pression $p - p_o$ à partir des courbes F(N) par une discussion graphique à partir de la figure 21 : il suffit de prendre l'intersection de la courbe $\frac{\eta}{\alpha}(p - p_o) = F(N)$ avec les droites parallèles à la droite :

$$\frac{\eta}{\alpha}(p - p_o) = \lambda N \tag{83}$$

où

$$\lambda = + \left(\frac{1}{n(E_F)} - \frac{\eta^2}{\alpha}\right) \tag{84}$$

Connaissant les valeurs de p et de N (et $N_c = 1 - N$), on peut alors déduire de la formule (75) la valeur du volume atomique v : on a donc les courbes isothermes pression-volume.

On ne connait pas $E_o - \varepsilon_F(v_o)$. La valeur de p_o doit donc être déterminée par l'expérience. Une des manières de déterminer p_o est de fixer la température θ de la transition à pression ordinaire par sa valeur expérimentale de l'ordre de 100° K (K. Gschneidner et al. 1962) : l'origine des pressions est alors déterminée.

Enfin, l'allure générale des courbes isothermes dépend critiquement du paramètre λ intervenant dans l'expression (84) et donc du paramètre η. En effet, une transition du 1er ordre dans le diagrarme $E_{oF} - N$ peut donner suivant les valeurs et le signe de λ et de η soit une transition du 1er ordre, soit une transition du 2ème ordre dans le diagramme p - v. La température critique T_c du diagramme de phase réel pression-volume est différente de la température critique du diagramme de phase $E_{oF} - N$ pour une impureté.

Enfin, à partir des courbes isothermes, on détermine le palier de la transition par la méthode habituelle (égalité des aires).

D'après les valeurs de $n(E_F)$, α et η déduites expérimentalement pour le Cérium, on trouve que λ est négatif et de l'ordre de + 0,1 eV ; la tempéra-

ture critique du diagramme de phase réel est réduite par rapport à la température critique du diagramme de phase pour une impureté. Pour avoir une valeur raisonnable de la température critique, on est amené à choisir une valeur de Δ = 200° K et un rapport J/U de l'ordre de 0,5. Les valeurs exactes de U et J importent peu : il suffit que U/Δ et J/Δ soient grands par rapport à 1. La figure 27 donne les courbes isothermes et la figure 28 le diagramme de phase.

Au dessus du point critique, le modèle théorique donne une transition du 2ème ordre avec une discontinuité de dv/dp. En fait, ce résultat est probablement lié au modèle théorique (approximation de Hartree-Fock pour une impureté) et le passage de la phase non magnétique à la phase magnétique doit plutôt s'effectuer sans discontinuité de dv/dp. Cette question délicate aurait besoin d'être précisée.

6.4. - PROPRIETES DES PHASES α ET γ DU CERIUM.

A partir des isothermes et du diagramme de phase, nous pouvons discuter les principales propriétés du Cérium.

6.4.1. - Propriétés liées au volume atomique.

Le changement de volume atomique qui est égal à 15 % à pression ordinaire (cette valeur a été utilisée pour déterminer $d\varepsilon_F/dv$) diminue quand on augmente la température ; à température ordinaire, il est de l'ordre de 10 % et il s'annule à la température critique T_c de l'ordre de 600° K. Au-dessus de T_c, le volume atomique augmente continûment.

Les courbes isothermes ne sont pas linéaires dans la phase magnétique γ : la variation de la compressibilité avec la pression doit être différente dans le Cérium γ de celle du Cérium -α et du Lanthane.

A faible pression, la figure 27 indique une diminution de volume atomique à température croissante dans la phase γ. En fait, dans le modèle précédent, on ne décrit dans l'expansion thermique que le terme provenant des électrons 4f. La diminution de volume atomique, de l'ordre de 2 % entre 200 et 800° K, qui apparaît sur la figure 27 indique que l'expansion thermique totale du Cérium -γ doit être inférieure à l'expansion thermique totale du Cérium -α ou du Lanthane. Ce point est bien vérifié expérimentalement : la différence entre les expansions thermiques du Lanthane et du Cérium γ est de 1,4 % entre 200 et 800° K (K.A. Gschneidner 1961).

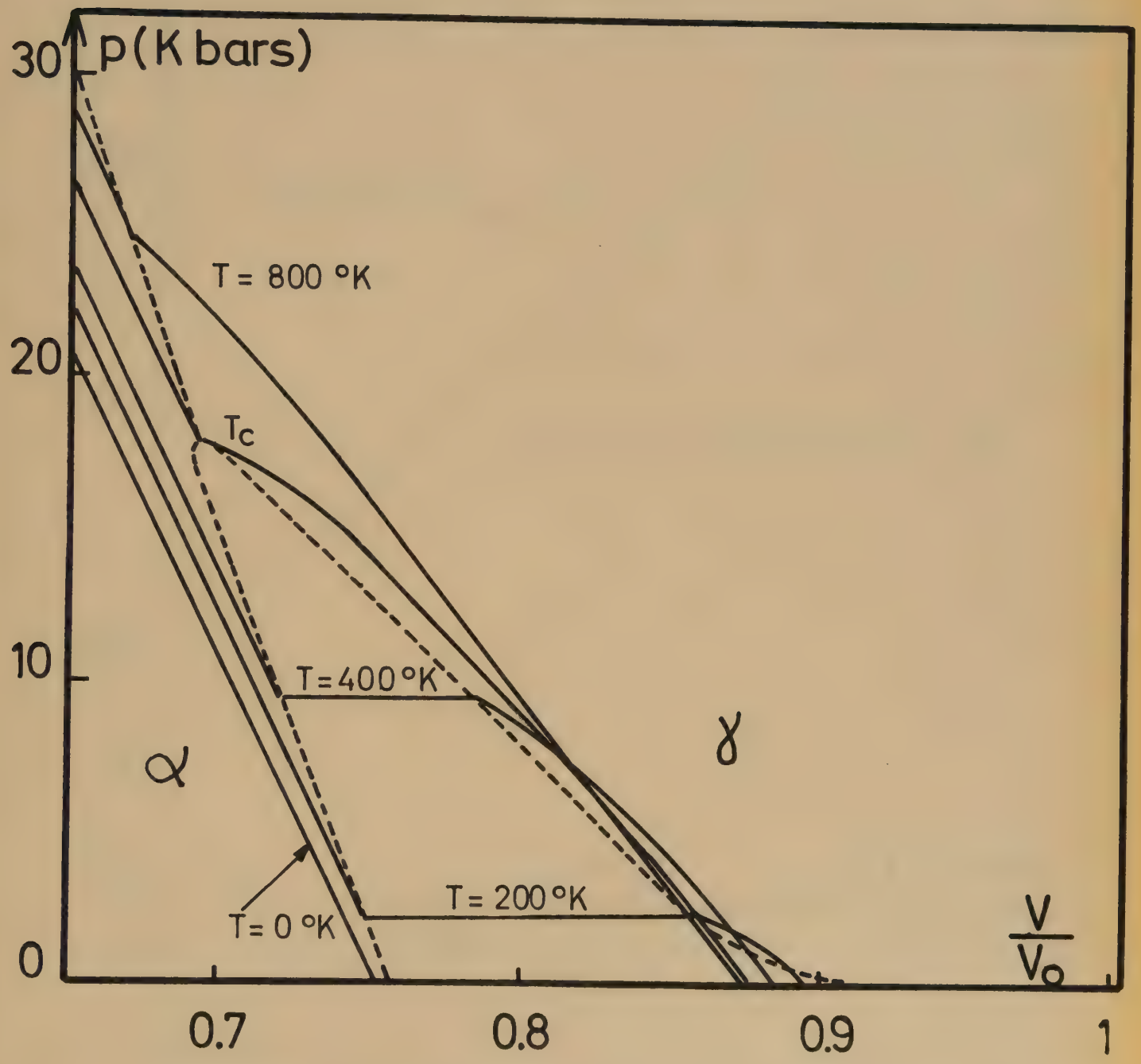


Fig- 27 :

Courbes isothermes pression_volume.
(V_o est le volume atomique du Lanthane)

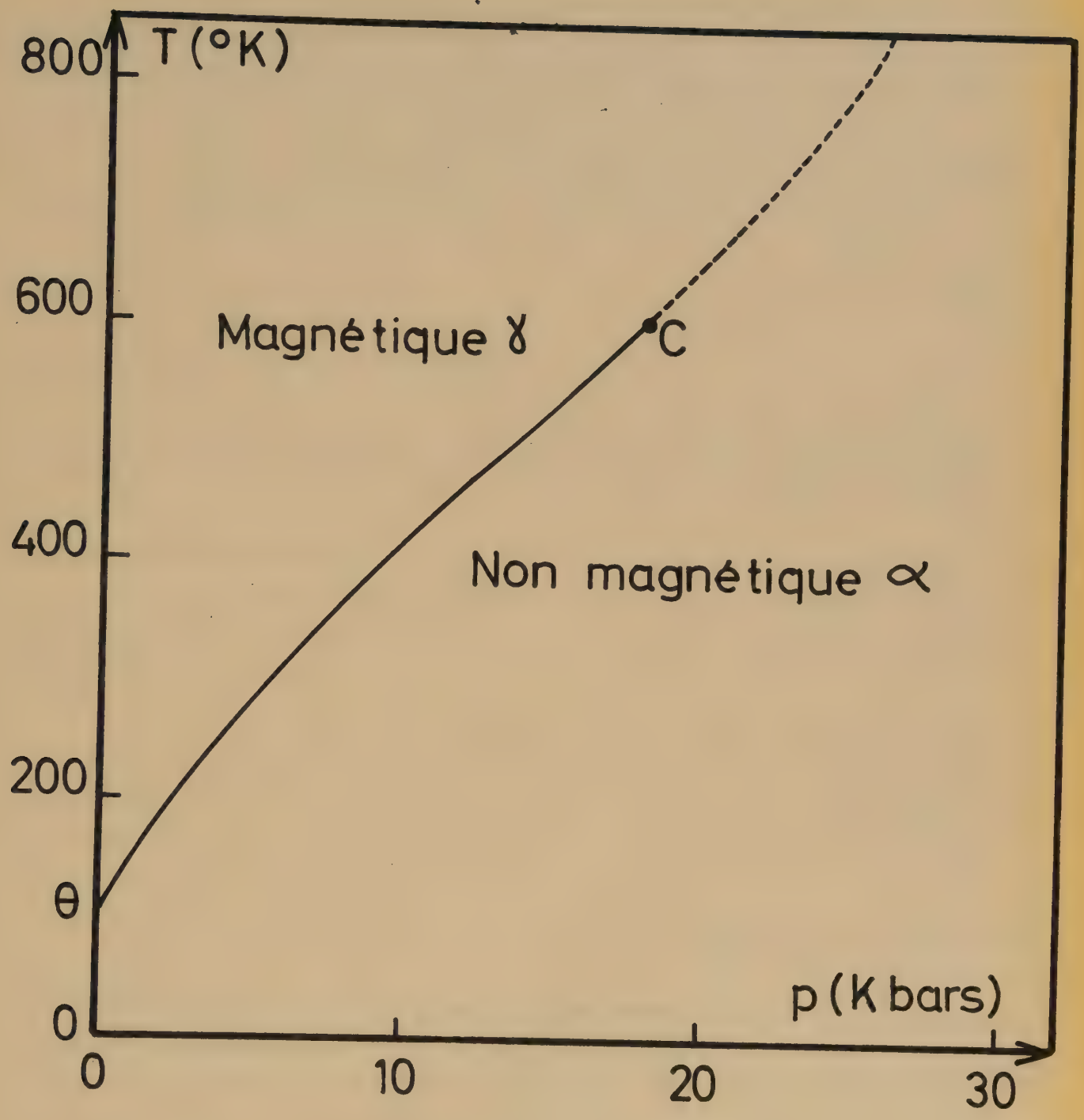


Fig-28 :

Diagramme de phase temperature-pression

La transition est accompagnée par un changement du nombre d'électrons de conduction de l'ordre de 0,6 électrons par atome à pression ordinaire. La valence passe donc théoriquement d'une valeur légèrement supérieure à 3 dans le Cérium -γ à une valeur peu inférieure à 4 dans le Cérium -α*.

La grande chaleur latente de transformation L observée à la transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$ est proportionnelle à la variation de volume atomique Δv :

$$L = T \, \Delta v \, \frac{dp}{dT} \qquad (85)$$

$\frac{dp}{dT}$ étant la pente du diagramme de phase du Cérium.

La grande variation de volume atomique entraine une grande chaleur latente de transformation de l'ordre de 700 cal/mole à température ordinaire.

6.4.2. - Moment magnétique.

Bien que le modèle théorique ait été principalement discuté dans le cas d'une double dégénérescence orbitale, les résultats doivent être très similaires dans le cas réel $\ell = 3$.

A pression ordinaire, la transition du 1er ordre est caractérisée par un saut du nombre d'électrons de conduction (ou d'électrons 4f) de l'ordre de 0,6 électrons par atome. Les résultats des parties 3 et 5 montrent que seule une orbitale ($m = +3$, $\sigma = -\frac{1}{2}$) se remplit tandis que le nombre d'électrons dans les autres orbitales reste pratiquement constant.

Cette variation provoque un saut très important du moment magnétique, de l'ordre des 3/4 du moment magnétique de l'ion trivalent Ce^{+++} à pression ordinaire (de 0 à 2 μ_B environ dans la région paramagnétique). Quand la température et la pression augmentent le long de la ligne de la transition dans le diagramme de phase, le saut du moment magnétique diminue et s'annule au point

---

* La phase "intermédiaire" $\alpha - \gamma$ de valence 3,20 pourrait être interprétée dans ce modèle comme un mélange des deux phases α et γ, analogue à ceux rencontrés dans le diagramme liquide-vapeur. Des études expérimentales plus poussées dans ce sens seraient certainement très intéressantes.

critique. Au dessus du point critique, la transition devient du second ordre pour le moment magnétique, comme pour le nombre d'électrons 4f.

Il serait intéressant de vérifier la théorie sur ce point par des mesures magnétiques sous pression, en particulier autour du point critique.

6.4.3. - Résistivité.

Pour $T < T_c$, les orbitales sont soit vides, soit presque pleines aussi bien dans la phase γ que dans la phase α. Mais, la phase γ est paramagnétique. Les moments magnétiques sont désordonnés et il existe donc une forte résistivité magnétique. Au contraire le Cérium -α non magnétique doit avoir une faible résistivité. C'est bien ce qui est observé expérimentalement : les courbes donnant la résistivité en fonction de la pression à température constante présentent une discontinuité importante à la transition. Cette discontinuité décroît en augmentant la température et s'annule pour $T = T_c$.

Au dessus de la température critique, on pourrait s'attendre à observer, comme dans le cas des impuretés de transition dissoutes dans une matrice normale, un net maximum de résistivité quand le niveau lié virtuel traverse continûment le niveau de Fermi (J. Friedel 1956 et 1958). En fait, à cause du grand élargissement de l'état lié virtuel dû à la température, cet effet doit être très réduit ou même inobservable. Les expériences pour $T > T_c$ sont assez imprécises et n'indiquent pas de maximum même de faible amplitude.

6.4.4. - Positions des niveaux 4f.

Nous déterminons la position des niveaux liés virtuels 4f par rapport au niveau de Fermi dans les deux phases du Cérium.

Les calculs de 6.3. permettent de déterminer la position de l'orbitale occupée à 0,1 eV au dessous du niveau de Fermi et des autres orbitales à plusieurs électron-volts au dessus du niveau de Fermi dans le Cérium -γ. Ces résultats sont en assez bon accord avec les expériences donnant une absorption optique à 0,076 eV (J.F. Wilkins et al. 1962). La densité d'états supplémentaire introduite par les états liés virtuels 4f est de l'ordre de 0,5 états/eV-atome et est inférieure à la densité d'états de la bande de conduction (de l'ordre de 2 états/eV-atome) ; ceci est confirmé par les mesures de chaleur spécifique

du Cérium -γ : le terme électronique de la chaleur spécifique est de 18 cal/mole-deg^2 ce qui correspond à une densité d'états totale de 2 états/eV-atome et par suite la contribution des états 4f doit être faible dans le Cérium -γ (K.A. Gschneidner 1965 ; D.H. Parkinson et al. 1951). Ceci est en accord qualitatif avec les mesures de chaleur spécifique du Lanthane qui donnent la même densité d'états.

De la même façon, on peut déterminer la position du niveau 4f quatorze fois dégénéré dans le Cérium α : il se trouve à une distance de l'ordre de 0,1 eV à 0,15 eV au-dessus du niveau de Fermi (la position varie avec la température). La densité d'états supplémentaire introduite par le niveau lié virtuel 4f est de 10 à 5 états/eV-atome. Cette valeur permet d'expliquer les expériences de chaleur spécifique dans le Cérium -α : le terme électronique de la chaleur spécifique est de 130 cal/mole-deg^2 , ce qui correspond à une densité d'états de 12 états/eV-atome (K.A. Gschneidner 1965 ; D.H. Parkinson et al. 1951). La densité d'états supplémentaire introduite par les états liés virtuels 4f est donc de l'ordre de 10 états/eV-atome.

On peut aussi expliquer les expériences de susceptibilité magnétique dans le Cérium -α. La susceptibilité due aux électrons de conduction est négligeable. Il faut tenir compte dans le calcul de la susceptibilité due aux électrons 4f d'un facteur correctif d'échange. On n'étudie ici que le cas d'un état non dégénéré d'orbite, ce qui revient à négliger les intégrales d'échange entre différentes orbitales ; la susceptibilité magnétique s'écrit donc :

$$\chi = \frac{\chi_o}{1 - U\,\rho(E_F)} \qquad (86)$$

$\rho(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi pour une orbitale 4f et χ_o la susceptibilité magnétique sans interaction. Il est difficile de calculer avec précision le facteur $1 - U\,\rho(E_F)$, car on ne connait pas théoriquement la valeur exacte de U ; comme on se trouve au voisinage de la condition d'apparition de magnétisme dans le Cérium -α, ce facteur est certainement très petit. On peut estimer $1 - U\,\rho(E_F)$ à 0,05 à partir des données expérimentales sur la susceptibilité magnétique du Cérium -α ($12{,}5 \times 10^{-3}$ emu/at gr) (K. Gschneidner 1967). On peut en déduire une valeur de U de l'ordre de 1,5 eV en assez bon accord avec la valeur estimée de U que nous avons choisie dans le modèle théorique.

Enfin, il serait intéressant de vérifier expérimentalement les valeurs de la variation dE_F/dv du niveau de Fermi avec le volume dans le Lanthane, le Cérium -γ et le Cérium -α par des mesures de potentiel d'extraction sous pression. Le modèle théorique donne dans le Lanthane une valeur de 7.10^4 Kg/cm^2 pour $d\varepsilon_F/dv$, ce qui correspond à une diminution de ε_F de 0,006 eV pour une augmentation de pression de 1 Kbar. Des mesures précises du potentiel d'extraction des électrons dans le Lanthane pourraient mettre en évidence cette variation. Les valeurs de dE_F/dv des phases α et γ du Cérium sont du même ordre de grandeur, car on se trouve relativement loin de la transition magnétique et les nombres d'électrons de conduction varient lentement avec la pression.

Nous pouvons donc expliquer les principaux résultats du Cérium pur par le modèle d'état lié virtuel dégénéré d'orbite, en prenant la largeur de l'état lié virtuel de l'ordre de quelques centièmes d'électron-volt et le rapport J/U de l'ordre de 1/2 à 1/3.

L'interprétation que nous avons donnée ici de la transformation de phase du Cérium α au Cérium γ ne fait intervenir que les propriétés locales de chaque atome de terre rare. Cependant, les deux phases gardent la même structure cristalline avec des paramètres cristallins différents. La seule différence expérimentale vient d'une différence du nombre d'électrons 4f dans les deux phases, dont on peut rendre compte correctement par les propriétés locales de chaque atome de terre rare.

§ 7. - ETUDE DE L'YTTERBIUM

La situation expérimentale du métal pur d'Ytterbium est moins claire que celle du Cérium. On a cependant étudié depuis quelques années : le diagramme de phase (température-pression) et la résistivité sous pression. Dans la section 7.1. nous présentons en détail ces expériences et dans la section 7.2. nous en donnons une interprétation théorique. Le modèle précédemment développé peut expliquer le diagramme de phase (7.2.1), mais ne peut pas rendre compte des expériences de résistivité sous pression ; pour expliquer ces dernières, nous proposons un modèle simple faisant intervenir les phénomènes de bande (7.2.2).

7.1. - SITUATION EXPERIMENTALE.

L'Ytterbium a un volume atomique plus grand que celui des métaux normaux dans les conditions ordinaires de température et de pression et sa compressibilité est beaucoup plus forte que celle des autres métaux de terres rares (D.R. Stephens 1964) : la variation relative de volume entre 0 et 40 Kbar est de l'ordre de 0,2, au lieu de 0,05 à 0,1 pour les métaux de terres rares normales. A pression ordinaire, l'Ytterbium n'est pas magnétique puisque son déplacement de Knight est indépendant de la température (A.C. Gossard et al. 1964) et il semble se comporter comme un métal avec deux électrons de conduction et une couche 4f pratiquement pleine.

Le diagramme de phase de l'Ytterbium a été systématiquement étudié ces dernières années (H.T. Hall et al. 1963.b ; A. Jayaraman 1964 ; D.R. Stephens 1965) (figure 29). Des expériences récentes indiquent que la phase cubique centrée existe à pression ordinaire au dessus de 770 °C et que la transformation est accompagnée d'une légère diminution de volume (- 0,26 cm^3/mole) (A. Jayaraman 1964). A 40 Kbars et à température ordinaire, le changement de volume (- 0,65 cm^3/mole) (H.T. Hall et al. 1963.b) est plus important et le rayon atomique de la phase cubique centrée (1,75 Å) est typique d'une terre rare normale. En fait, il faut tenir compte de la variation ordinaire de volume atomique avec la pression, comme dans le cas d'un métal ordinaire ; mais même avec cette correction, le

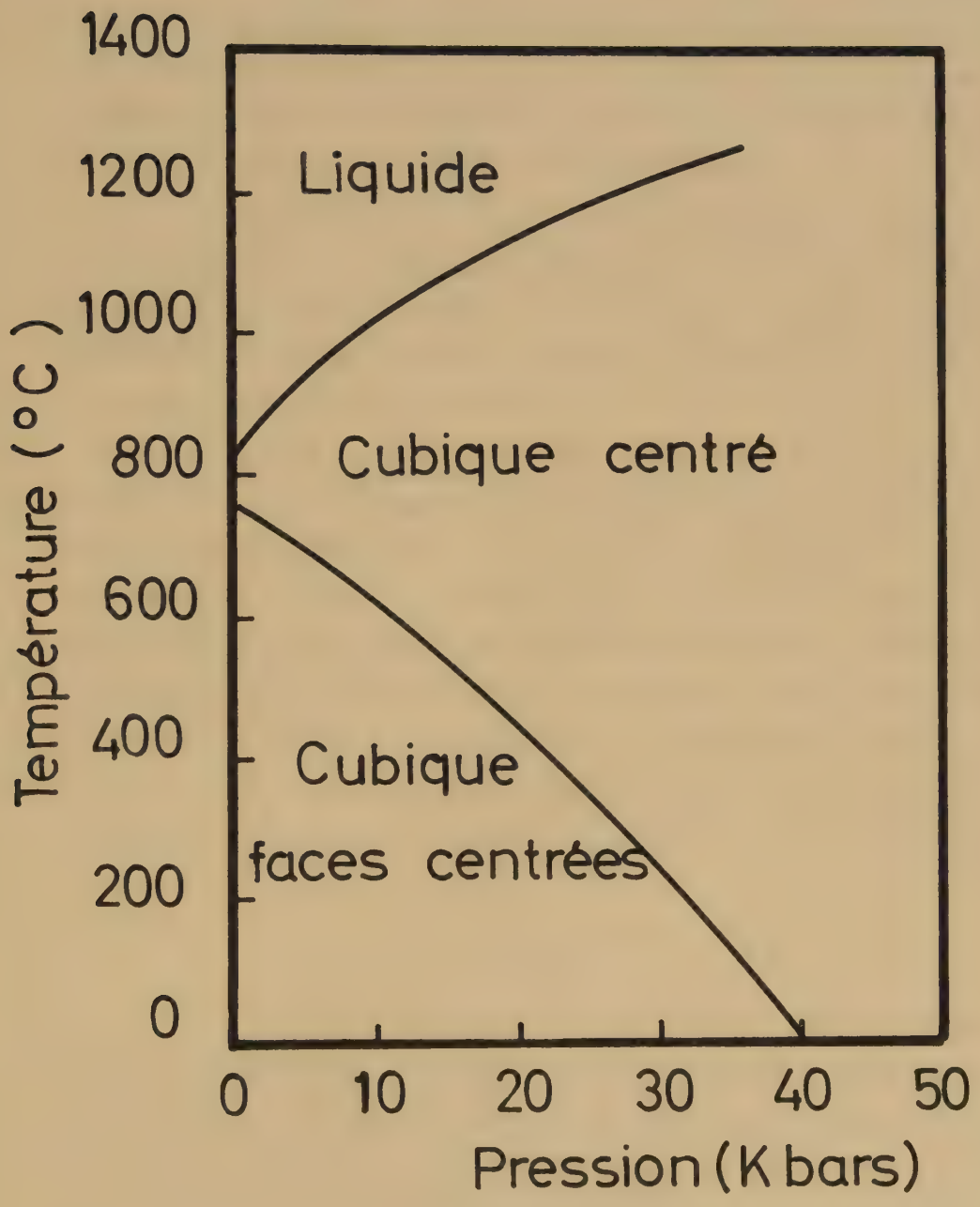


Fig-29 :

Diagramme de phase de l'Ytterbium.
(A.Jayaraman, 1964)

rayon atomique est encore voisin des valeurs typiques des terres rares normales dans la phase cubique centrée à température ordinaire.

De plus, on sait depuis longtemps que la résistivité de l'Ytterbium augmente rapidement à température ordinaire de 25 à quelques centaines de $\mu\Omega \times cm$ entre la pression normale et 40 Kbar (P.W. Bridgman 1954). A la température de l'azote liquide, le maximum de résistivité augmente énormément et est déplacé vers les plus fortes pressions.

Stager et Drickamer (1963) ont mesuré la variation relative de résistance avec la pression et ont trouvé à 77° K une augmentation relative de la résistivité par un facteur de l'ordre de 50 entre la pression ordinaire et 50 Kbar ; au dessus de cette pression, la résistivité diminue brusquement à une valeur typique d'un métal.

Souers et Jura (1963) ont étudié d'une manière plus détaillée la résistivité de l'Ytterbium sous pression à plusieurs températures. La résistivité à 77° K augmente de 10 $\mu\Omega \times cm$ à plus de 10.000 $\mu\Omega \times cm$ entre la pression ordinaire et 50 Kbar . Ils ont pu ainsi analyser le comportement avec la température de la résistivité pour une pression donnée. A pression ordinaire, la résistivité est caractéristique d'un métal ; quand la pression augmente jusqu'à 17 Kbar , la résistivité augmente et l'Ytterbium se comporte comme un semi-métal.

Pour des pressions supérieures à 17 Kbar, le logarithme de la résistivité est une fonction linéaire de l'inverse de la température :

$$\rho = A\, e^{E_g/2kT}$$

L'Ytterbium se comporte donc comme un semi-conducteur avec une bande interdite dont la largeur varie avec la pression. Quand la pression augmente, la résistivité augmente considérablement jusqu'à atteindre 0,013 $\Omega \times cm$ à 50 Kbar et 77° K. On peut rendre compte de cette augmentation de résistivité par une augmentation pratiquement linéaire avec la pression de la bande interdite de 0 à 0,08 électron-volt. La valeur de la constante A, de l'ordre de 50 $\mu\Omega \times cm$ est de l'ordre de grandeur des constantes observées dans les semi-conducteurs usuels.

Pour des pressions supérieures à 40 Kbar à température ordinaire, la résistivité diminue brusquemment à une valeur de l'ordre de 10 $\mu\Omega \times cm$; ceci

correspond à la transformation de phase de cubique faces centrées à cubique centré.

En définitive, quoiqu'il y ait de grandes différences expérimentales pour la valeur de la résistivité maximum, l'Ytterbium a successivement quand on augmente la pression le comportement d'un métal, puis d'un semi-métal, puis d'un semi-conducteur de bande interdite croissante et enfin d'un métal dans la phase cubique centrée.

Enfin, on connait des expériences d'absorption optique à pression ordinaire, mais uniquement dans la gamme d'énergie de 0,3 à 5 eV et aucune anomalie qui pourrait correspondre à un niveau 4f en dessous du niveau de Fermi n'a pu être détectée (W.E. Müller 1965). Il serait intéressant de compléter ces expériences dans le lointain infra-rouge (énergie inférieure à 0,3 eV).

7.2. - INTERPRETATION THEORIQUE.

7.2.1. - Diagramme de phase.

La transformation de phase de l'Ytterbium sous pression comporte à la fois une variation de volume atomique et un changement de structure cristallographique, contrairement au cas du Cérium qui ne présente pas de différence de structure cristallographique entre les phases α et γ. La pente de la transformation dans le diagramme de phase de l'Ytterbium est de signe opposé et du même ordre de grandeur que celle de la transformation du Cérium (environ - 40 Kbar pour + 800° K dans le cas de l'Ytterbium et + 20 Kbar pour + 500° K dans le cas du Cérium).

Nous pouvons interpréter le diagramme de phase de l'Ytterbium dans le modèle précédemment décrit. Le traitement à température finie de la partie 5 et la figure 19 représentant les différentes transitions en fonction de la température servent de base à la discussion du diagramme de phase comme dans le cas du Cérium. En fait, le modèle théorique ne décrit que les propriétés locales de chaque atome de terre rare et ne peut donc expliquer que la variation de volume atomique à la transformation de phase et non le changement de structure cristallographique. Dans le modèle théorique (partie 5), quand la couche 4f est presque pleine (Ytterbium), la transition de la phase non magnétique à la phase magnétique est du même type que pour une couche 4f presque vide (Cérium), mais quand on

augmente la température, elle se déplace vers des valeurs de E_{oF} plus petites, c'est-à-dire vers des pressions plus petites. Nous pouvons donc comparer la figure théorique 19 au diagramme de phase expérimental de la figure 29, comme nous l'avions fait dans le cas du Cérium en comparant les figures théoriques 23 et 28 au diagramme de phase expérimental de la figure 25. Comme dans le cas du Cérium, on peut déterminer l'ordre de grandeur de la largeur de l'état lié virtuel et de E_{oF} en comparant les diagrammes de phase théorique et expérimental.

La phase cubique faces centrées de l'Ytterbium est bien une phase non magnétique avec approximativement deux électrons de conduction et ce modèle nous permet de suggérer que la phase cubique centrée de l'Ytterbium est une phase magnétique avec presque trois électrons de conduction à température ordinaire. L'ordre de grandeur de la pente du diagramme de phase expérimental nous permet de prendre encore dans le cas de l'Ytterbium une largeur de l'état lié virtuel de l'ordre de quelques centièmes d'électron-volt. D'autre part, on peut aussi déterminer la valeur de E_{oF} dans les conditions normales de pression et de température ; la transformation de phase de l'Ytterbium se produit à température ordinaire à une pression supérieure à celle de la transformation de phase du Cérium ; la valeur correspondante de E_{oF} est donc plus éloignée d'une valeur critique de transition dans le cas de l'Ytterbium : les niveaux 4f doivent donc être à une distance de l'ordre de 0,2 à 0,3 eV du niveau de Fermi à température et pression ordinaires. Enfin, les résultats théoriques et l'analogie avec le Cérium permettent d'expliquer la diminution du changement de volume atomique à la transformation de phase quand on augmente la température.

Cependant l'application du modèle théorique est certainement beaucoup moins justifiée dans le cas de l'Ytterbium que dans le cas du Cérium ; en effet, les deux phases α et γ du Cérium sont identiques avec des paramètres cristallins différents ; on peut donc rendre compte de cette différence par les propriétés locales de chaque atome de terre rare. Au contraire, dans le cas de l'Ytterbium, on a, en plus de la différence de rayon atomique, un changement de structure cristalline dont on ne peut pas rendre compte ; il faudrait en fait calculer l'énergie relative des deux phases cubique centré et cubique faces centrées, et cette énergie dépend de la structure de la bande de conduction. Toutefois, le modèle théorique permet de suggérer une explication qualitative du diagramme de phase de l'Ytterbium, qui demanderait à être vérifiée par de nouvelles expériences, en particulier par des mesures magnétiques dans la phase cubique centrée.

7.2.2. - Expériences de résistivité avec la pression.

Rocher (1962) ne connaissant que les résultats de la résistivité à température ordinaire, avait tenté d'expliquer le maximum de résistivité avec la pression par le passage continu d'un niveau lié virtuel au niveau de Fermi, par analogie avec les expériences de résistivité des alliages dilués de métaux de transition (J. Friedel 1956 et 1958). Actuellement, les résultats de la résistivité à la température de l'azote liquide indiquent que l'Ytterbium n'a pas toujours un comportement métallique sous pression.

Le modèle précédemment décrit ne peut expliquer que les propriétés locales de chaque atome de terre rare. En fait, d'après une suggestion de J. Kanamori, on peut expliquer les expériences de résistivité sous pression en étudiant le cas du métal réel avec un atome de terre rare sur chaque site cristallin : cette étude des effets de bande déborde le cadre du modèle théorique développé dans les parties précédentes de cet article. Nous discutons d'abord le cas d'un état 4f non magnétique dégénéré de spin et non dégénéré d'orbite et d'une bande de conduction décrite dans l'approximation des électrons libres. Nous généralisons ensuite au cas d'une bande de conduction réelle et nous étudions après l'influence de la dégénérescence orbitale réelle de l'état 4f.

Nous discutons donc d'abord le cas d'un état 4f non dégénéré d'orbite et d'une bande de conduction traitée en électrons libres. Les intégrales de recouvrement des fonctions d'onde 4f centrées sur deux sites différents étant très petites dans le cas des terres rares, la largeur "naturelle" (c'est-à-dire sans mélange avec les électrons de conduction) de la bande 4f est très petite et négligeable. Dans la suite, on prend la largeur "naturelle" de la bande 4f nulle et on appelle E_m son énergie. D'autre part, l'Ytterbium est divalent avec une couche 4f pleine : dans notre modèle sans dégénérescence orbitale, il y a pour les deux directions de spin 2 électrons s et 2 électrons f, quand on ne tient pas compte du mélange s-f. La structure de bandes est tracée sur la figure 30 (en pointillé sans mélange s-f). S'il y a des éléments de matrice V_{kf} de mélange des électrons de conduction et des électrons 4f, on a un réarrangement des niveaux d'énergie. La nouvelle structure de bandes avec mélange s-f dépend de la direction de $\vec{k}$ considérée ; nous étudions d'abord la structure de bandes dans une direction de $\vec{k}$ donnée, puis nous discutons le cas du métal réel en tenant compte du mélange

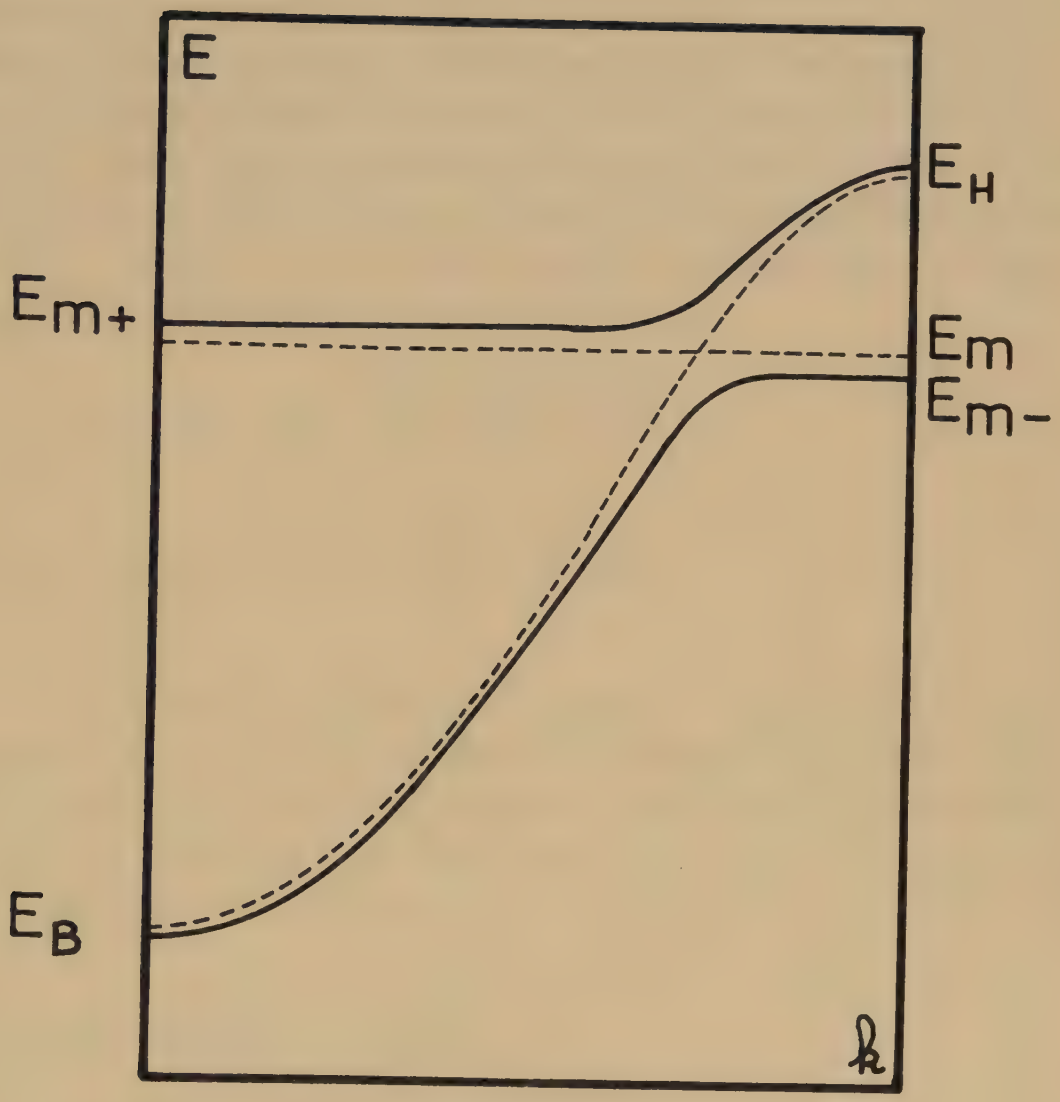


Fig - 30

Bandes d'énergie

-------- sans mélange s-f

———— avec mélange s-f

dans toutes les directions de l'espace des $\vec{k}$. En présence de mélange s-f, il apparaît donc deux bandes de caractère mixte s et f, dont le caractère f augmente quand on se rapproche du niveau E_m (dans le cas avec mélange s-f, la structure de bandes est tracée en trait plein sur la figure 30) : pour une direction de $\vec{k}$ donnée, la bande inférieure va d'une énergie voisine du bas E_B de la bande de conduction initiale jusqu'à l'énergie E_{m-} un peu inférieure à l'énergie E_m de l'état 4f, tandis que la bande supérieure va de l'énergie E_{m+} un peu supérieure à l'énergie E_m jusqu'à une énergie voisine du haut E_H de la bande de conduction initiale. Il apparaît donc une bande interdite d'énergie $E_{m+} - E_{m-}$. Les positions de E_{m+} et de E_{m-} par rapport à E_m sont données par :

$$E_{m+} - E_m = \frac{-(E_m - E_B) + \sqrt{(E_m - E_B)^2 + 4|V_{kf}|^2}}{2} \qquad (87)$$

$$E_{m-} - E_m = \frac{(E_H - E_m) - \sqrt{(E_H - E_m)^2 + 4|V_{kf}|^2}}{2}$$

La largeur de la bande $E_H - E_B$ est de l'ordre de quelques électron-volts tandis que les valeurs de V_{kf} déduites de la largeur Δ de l'état lié virtuel 4f sont de l'ordre du dixième d'électron-volt. Dans le cas le plus probable où E_m est à la fois éloigné de E_H et de E_B ($|E_B - E_m| \gg V_{kf}$ et $|E_H - E_m| \gg V_{kf}$), la bande interdite est donnée par :

$$E_{m+} - E_{m-} = \frac{|V_{kf}|^2}{E_m - E_B} + \frac{|V_{kf}|^2}{E_H - E_m} \qquad (88)$$

La formule (88) donne une largeur de l'ordre de quelques centièmes d'électron-volt suivant la position de E_m ; cette largeur peut varier avec la position de E_m ; en particulier, quand E_m se rapproche du haut (ou du bas) de bande dans une direction de $\vec{k}$ donnée, la bande interdite pour cette direction de $\vec{k}$ augmente et tend vers V_{kf} quand E_m tend vers E_H (ou E_B).

Nous discutons maintenant la résistivité en fonction de la pression en tenant compte du mélange s-f dans toutes les directions de l'espace des $\vec{k}$, dans le cas d'une bande de conduction traitée en électrons libres. Comme dans le cas

du Cérium, quand la pression augmente, on peut supposer que le niveau E_m se déplace vers les plus fortes énergies (en fait, la position de E_m ne varie pas beaucoup, mais à la fois la structure de bandes et la position du bas de bande varient et E_m augmente par rapport au bas de la bande de conduction).

On peut alors expliquer le comportement de l'Ytterbium de la manière suivante :

- 1) A pression ordinaire, la surface d'énergie constante $F = E_m$ coupe la première zone de Brillouin (position (I) sur la figure 31) ; le niveau de Fermi est donc au dessus de E_m (cas (I) sur la figure 32) et suivant les directions dans l'espace des $\vec{k}$ se trouve dans la première ou la seconde zone de Brillouin. On a un nombre important d'électrons de caractère essentiellement s au niveau de Fermi et l'Ytterbium est métallique.

- 2) Quand la pression augmente, E_m augmente : le caractère f des électrons au niveau de Fermi augmente ; la résistivité augmente et est plutôt caractéristique d'un semi-métal dans cet intervalle de pression ; expérimentalement, cet intervalle correspond aux pressions inférieures à 17 Kbar.

- 3) Quand la pression est supérieure à 17 Kbar, le niveau E_m augmente et devient supérieur au niveau d'énergie E_{111} du haut de la première bande de conduction pour la direction (111). La surface d'énergie constante $E = E_m$ se trouve alors complètement à l'extérieur de la première zone de Brillouin (position (II) sur la figure 31). Il y a deux électrons par direction de spin en dessous de E_m et la bande au dessus de E_m est complètement vide à température nulle : l'Ytterbium est semi-conducteur (cas (II) sur la figure 32). La bande interdite $E_{m+} - E_{m-}$ varie avec la direction de $\vec{k}$. La bande interdite effective intervenant dans le calcul de la résistivité est déterminée par les directions de l'espace des $\vec{k}$ où on a la plus petite bande interdite et est de l'ordre de quelques centièmes d'électron-volt. De plus, de part et d'autre de la bande interdite, les électrons sont essentiellement de caractère f et il y a très peu d'électrons qui participent effectivement à la conduction. Le nombre d'électrons de conduction pouvant être effectivement excités par la température au travers de la bande interdite est donc très faible, ce qui augmente encore la résistivité.

On peut aussi expliquer l'augmentation de la bande interdite avec la pression. Quand E_m devient égal, puis supérieur à E_{111}, on passe continûment d'un semi-métal à un semi-conducteur de bande interdite finie de l'ordre de

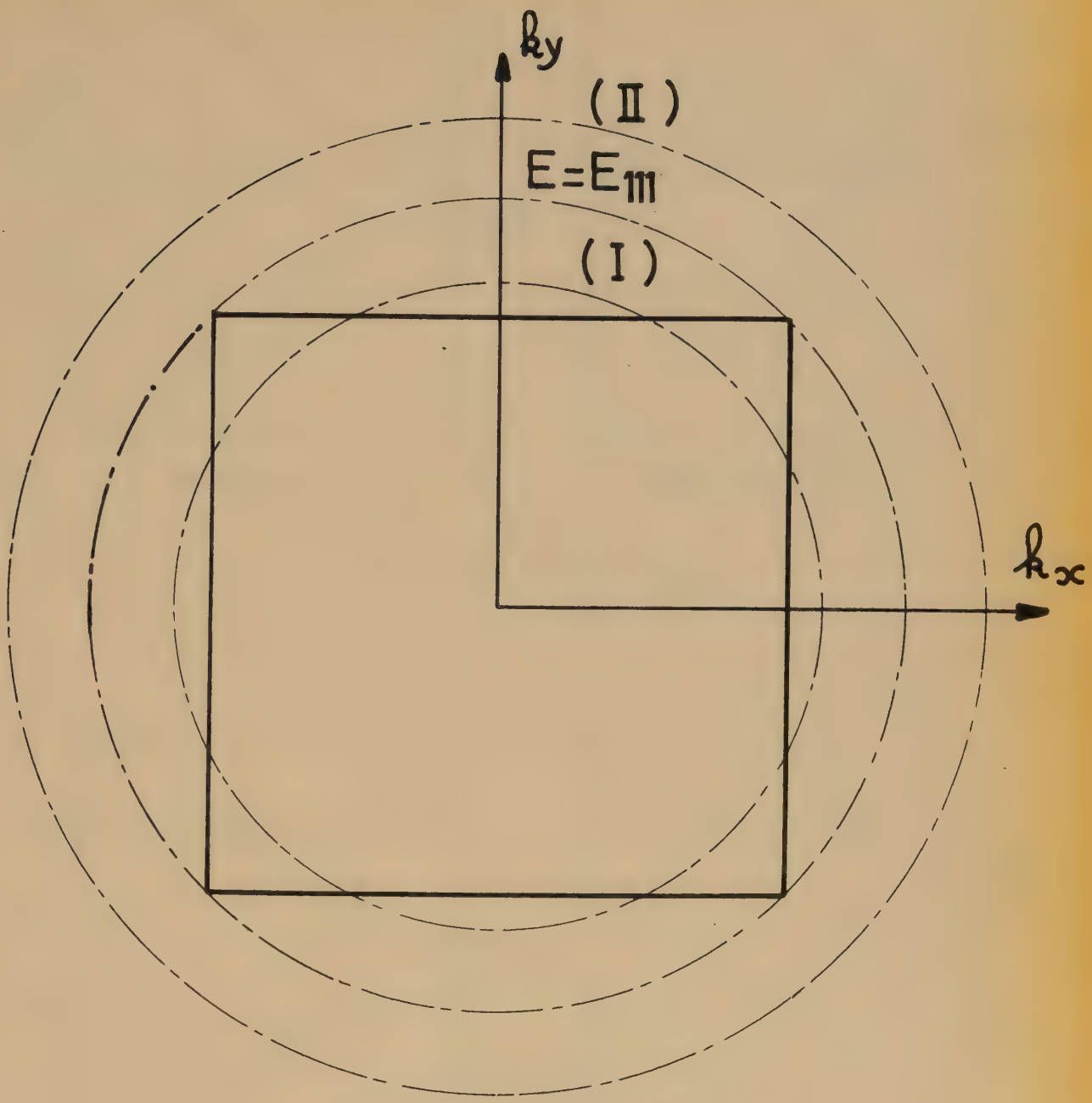
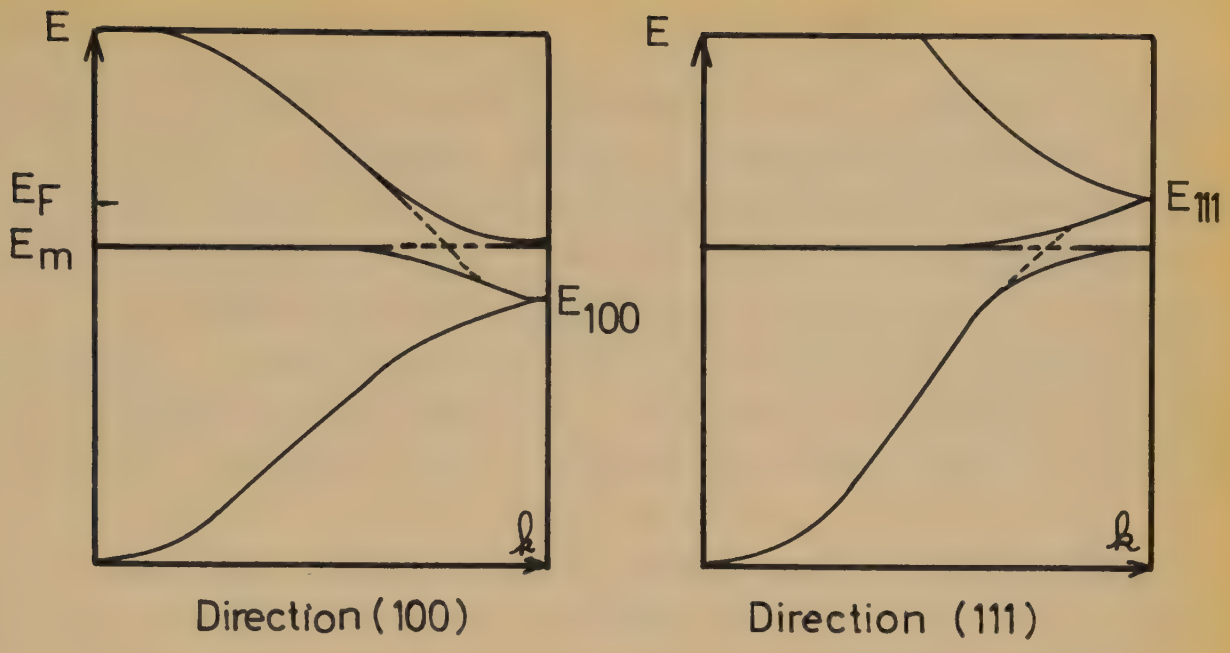
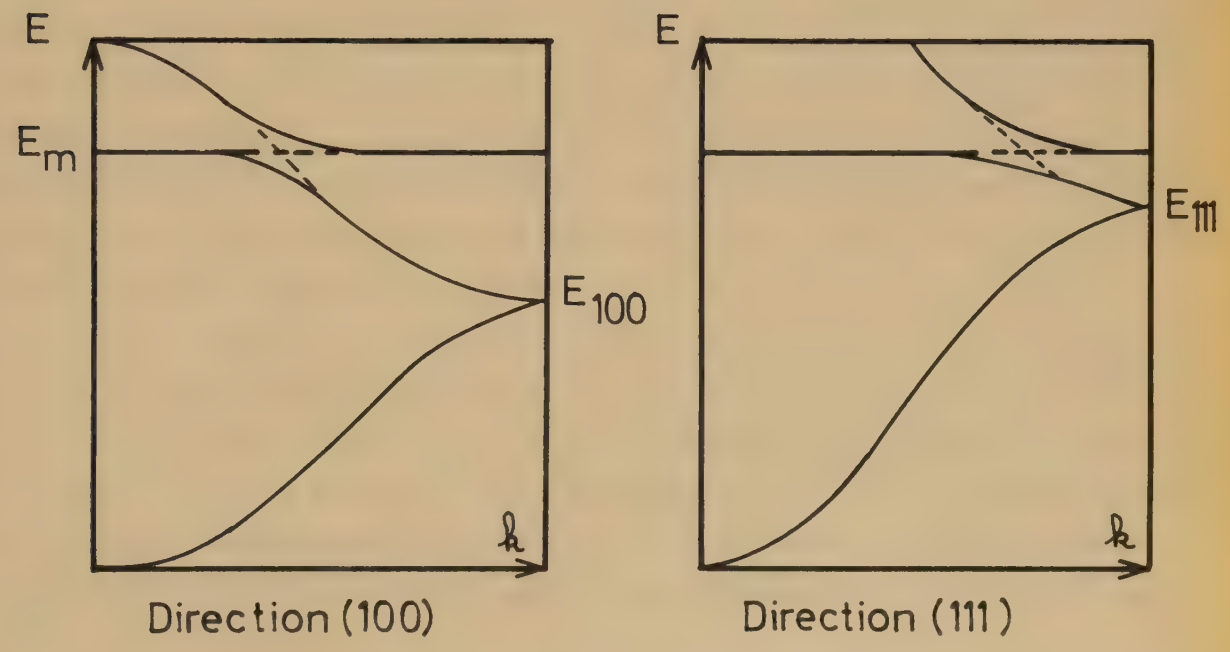


Fig-31: Energie E_m du niveau 4f.



(I) Cas métallique



(II) Cas semi-conducteur

Fig-32: Structure de bandes avec mélange s-f

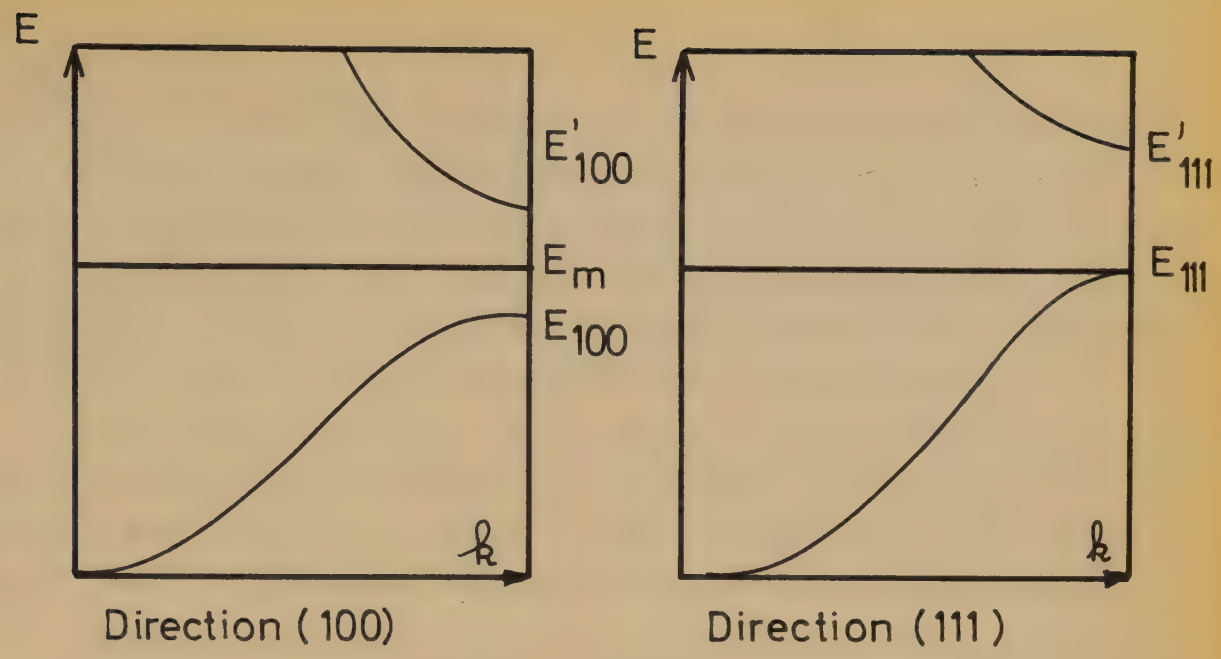
quelques centièmes d'électron-volt. La bande interdite effective augmente donc avec la pression de 0 à quelques centièmes d'électron-volt. Ce modèle permet donc d'obtenir le bon ordre de grandeur de la bande interdite maximum et d'expliquer les très grandes valeurs de la résistivité observées expérimentalement.

- 4) Enfin, quand on augmente encore la pression, on a un changement de phase avec la transition décrite dans la partie 7.2.1. et, dans notre hypothèse, l'Ytterbium devient magnétique : les bandes se réarrangeant, on a à nouveau un nombre important d'électrons de conduction au niveau de Fermi et la résistivité tombe brusquement à une valeur typique d'un métal.

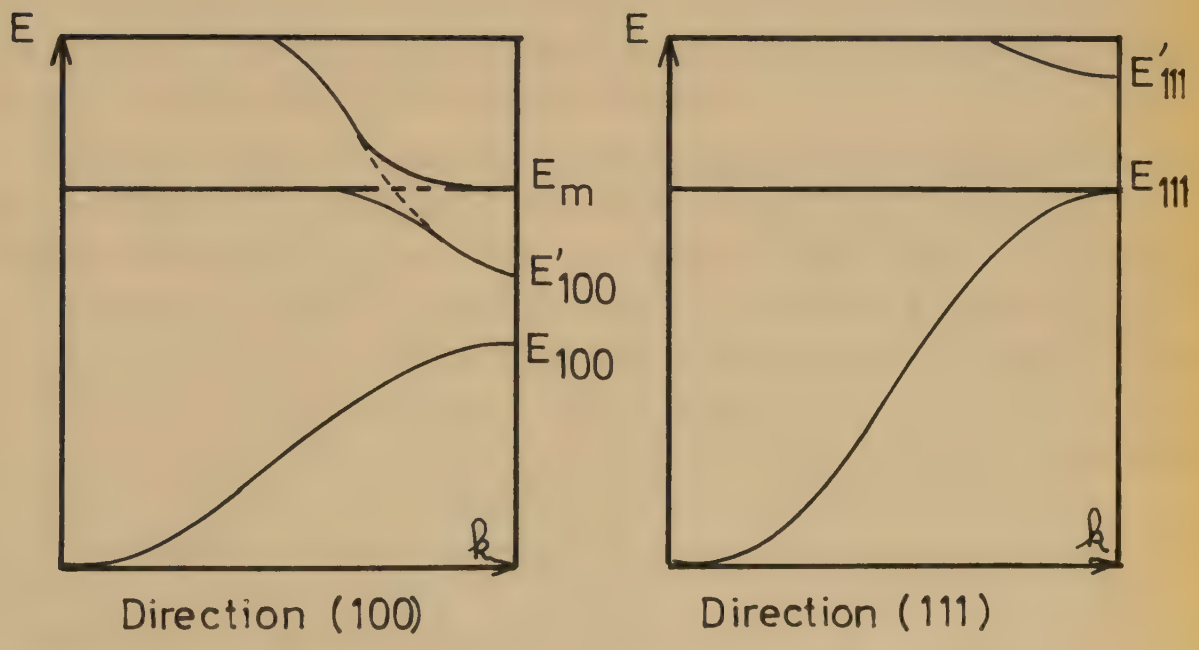
Le modèle précédent est très simplifié, car la bande de conduction est décrite dans l'approximation des électrons libres. Il est difficile d'étendre ce traitement à une bande de conduction réelle, sans connaître la topologie des surfaces d'énergie constante dans l'Ytterbium. On peut cependant étudier les différents cas possibles et chercher le cas le plus favorable pour expliquer les expériences de résistivité. On sait que, en dehors de l'approximation des électrons libres, il existe des bandes interdites de l'ordre de l'électron-volt à la limite des zones de Brillouin, comme dans un métal ou un semi-conducteur ordinaire. Les propriétés dépendent fortement de la topologie des surfaces d'énergie constante et principalement de la position relative du haut E_{111} de la première bande de conduction dans la direction (111) et du bas E'_{100} de la seconde bande de conduction dans la direction (100), comme l'indique la figure 33. On peut distinguer deux cas possibles :

- 1) Soit $E_{111} < E'_{100}$ (cas (I) de la figure 33). Ce cas correspond au cas d'un semi-conducteur ordinaire, quand on ne tient pas compte de la bande 4f. Quand E_m devient égal à E_{111}, toute la première zone de Brillouin est remplie et la seconde zone de Brillouin est complètement vide. On a un semi-conducteur dont la bande interdite est importante et de l'ordre de l'électron-volt. Ce cas ne peut donc pas convenir pour expliquer les expériences de résistivité sous pression de l'Ytterbium.

- 2) Soit $E_{111} > E'_{100}$ (cas (II) de la figure 33). Ce cas correspond au cas d'un métal ordinaire et est le plus probable. Quand E_m est inférieur à E_{111}, on a un métal ou un semi-métal. Quand E_m devient supérieur à E_{111}, on a un semi-conducteur dont la bande interdite effective est de l'ordre de



(I) $E_{111} < E'_{100}$



(II) $E_{111} > E'_{100}$

Fig-33 : Structure de bandes dans le cas semi_conducteur

$\frac{|V_{kf}|^2}{E_{111} - E'_{100}}$. Ce cas permet de retrouver les principaux résultats du modèle décrit ci-dessus avec une bande de conduction d'électrons libres : l'Ytterbium devient un semi-métal, puis un semi-conducteur de bande interdite croissante quand on augmente la pression. Dans le cas où E_{111} est voisin de E'_{100}, la bande interdite maximum est supérieure à la valeur donnée par le modèle d'électrons libres et peut être de l'ordre du dixième d'électron-volt.

Ce dernier cas où E_{111} est peu supérieur à E'_{100} permet de bien rendre compte des expériences de résistivité sous pression. De plus cette situation correspond à une structure de bandes et à une topologie des surfaces d'énergie constante très probables dans le cas d'un métal divalent comme l'Ytterbium.

Enfin, il faut tenir compte de la dégénérescence orbitale réelle du niveau 4f. L'addition de la dégénérescence orbitale complique les calculs, mais ne modifie pas considérablement les résultats. L'Ytterbium étant divalent avec une couche 4f presque pleine, il y a 8 électrons s et f pour chaque direction de spin. Sans mélange s-f, on a une bande s et 7 bandes f dégénérées d'énergie E_m pour chaque direction de spin. Le mélange s-f modifie la structure de bandes comme dans le modèle sans dégénérescence orbitale.

Quand on traite la bande de conduction dans l'approximation des électrons libres, les éléments de matrice V_{km} de mélange s-f sont proportionnels aux harmoniques sphériques $Y_3^m(\theta_k, \phi_k)$ pour la direction k considérée. Avec mélange s-f, il subsiste une bande de caractère f six fois dégénérée à l'énergie E_m et deux nouvelles bandes de caractère mixte s et f séparées par une bande interdite, d'une manière tout à fait analogue au cas non dégénéré de la figure 30. En ce qui concerne les deux nouvelles bandes de caractère mixte s et f, la seule modification par rapport au cas non dégénéré provient du remplacement dans les formules (87) et (88) de $|V_{kf}|^2$ par $\sum_m |V_{km}|^2$; cette somme est constante et indépendante de la direction du vecteur d'onde $\vec{k}$; cependant la largeur de la bande interdite pour une direction de $\vec{k}$ donnée dépend de la position de E_m par rapport au bas et au haut de la bande de conduction et par suite de la direction de $\vec{k}$. L'addition de la dégénérescence orbitale dans le cas d'une bande de conduction traitée en électrons libres permet de retrouver la discussion du cas non dégénéré avec les trois possibilités : métal, semi-métal et semi-conducteur de bande interdite croissante. De plus, dans ce dernier cas, la largeur de la bande interdite (analogue à la formule (88) du cas non dégénéré) est égale à :

$$E_{m+} - E_{m-} = \left(\sum_{m} |V_{km}|^2 \right) \left[\frac{1}{E_m - E_B} + \frac{1}{E_H - E_m} \right] \qquad (89)$$

La dégénérescence orbitale ne change donc pas les résultats obtenus dans le cas non dégénéré. On obtient une largeur de bande interdite effective, de l'ordre de quelques centièmes à un dixième d'électron-volt.

Nous pouvons donc expliquer le diagramme de phase de l'Ytterbium par le modèle décrit dans la section 5 et rendre compte des expériences de résistivité sous pression par un modèle simple qui fait intervenir les effets de bande dans le métal pur. Dans ce dernier cas, le modèle utilisé est qualitatif et il serait intéressant de connaître la structure de bandes de l'Ytterbium pour faire un calcul plus détaillé. Ce modèle demande de nombreuses vérifications expérimentales en particulier par des mesures d'absorption optique et d'effet Hall dans la phase cubique faces centrées et par des mesures magnétiques dans la phase cubique centré.

§ 8. - ETUDE DES AUTRES METAUX PURS, des ALLIAGES ET DES COMPOSES INTERMETALLIQUES DE TERRES RARES

Après l'étude du Cérium et de l'Ytterbium, il reste maintenant à étudier les propriétés anormales des autres métaux de terres rares, ainsi que celles des alliages et des composés intermétalliques. La figure 16 sert de point de départ de toute la discussion sur les métaux de terres rares ; nous avons vu que les propriétés du Cérium et de l'Ytterbium s'expliquaient en prenant sur la figure 16 une valeur de E_{oF} proche d'une valeur critique d'une transition. Dans la partie 4.3., nous avons retrouvé le modèle ionique pour les terres rares normales, ce qui veut dire que la valeur correspondante de E_{oF} n'est pas proche d'une valeur critique, comme dans le Cérium et l'Ytterbium. Si le modèle ionique reste valable quand on fait varier E_{oF} en augmentant la pression, on peut affirmer que la valeur correspondante de E_{oF} à pression ordinaire est vraiment éloignée d'une valeur critique, comme ceci a été suggéré dans la partie 4.3.. Cependant, il n'est pas évident que ceci soit vrai dans toutes les terres rares ; si les niveaux liés virtuels 4f ne sont pas à une trop grande distance du niveau de Fermi, on peut s'attendre à avoir une variation du nombre d'électrons 4f et du moment magnétique à très haute pression . Nous discutons les expériences sous pression dans le cas de l'Europium (8.1) et des autres métaux purs de terres rares (8.2). Enfin, nous discutons brièvement les propriétés des alliages (section 8.3.) et des composés intermétalliques (section 8.4) de terres rares.

8.1. - CAS DE L'EUPOPIUM.

L'Europium a un rayon atomique beaucoup plus grand que celui des terres rares normales (H.T. Hall et al. 1963.a). La compressibilité de l'Europium est aussi plus grande (D.P. Stephens 1964 ; C.E. Monfort et al. 1965) : la variation relative de volume atomique est de 0,2 entre la pression ordinaire et 40 Kbar, tandis qu'elle n'est que de 0,05 à 0,1 pour les terres rares normales. Le rayon atomique de l'Europium à 40 Kbar est donc presque sur la droite des rayons atomiques des terres rares normales (figure 15) ; en fait il faut tenir compte de la variation ordinaire de volume atomique avec la pression, comme

dans le cas d'un métal normal ; mais même avec cette correction, le rayon atomique est encore voisin des valeurs typiques des terres rares normales.

A pression ordinaire, le moment magnétique effectif de l'Europium déduit des expériences de susceptibilité magnétique dans la région paramagnétique correspond à la configuration $4f^7$ comme pour le Gadolinium (W. Klemm et al. 1937 ; C.H. La Blanchetais et al. 1956 ; R.M. Bozorth et al. 1960) : l'Europium a donc deux électrons de conduction et une couche 4f à moitié pleine. A basse température, l'Europium est un antiferromagnétique hélicoïdal avec une température de Néel de l'ordre de 90° K et son moment magnétique par atome déduit des expériences de diffraction de neutrons est de 5,9 magnétons de Bohr (C.E. Olsen et al. 1962, N.G. Nereson et al. 1964). Cette variation du moment magnétique est accompagnée d'une très faible variation du paramètre cristallin (C.S. Barrett 1956) : l'Europiu semble rester pratiquement divalent à basse température et pression ordinaire.

La courbe de fusion de l'Europium passe par un maximum avec la pression à environ 35 Kbar et 1.000° C (A. Jayaraman 1964 ; D.P. Stephens 1965) . Un tel maximum indique que la densité de la phase liquide est supérieure à celle de la phase solide. Cependant un semblable maximum a été observé pour des métaux normaux cristallisant dans le système cubique centré (F.P. Bundy 1959 ; G.C. Kennedy et al. 1962 ; A. Jayaraman et al. 1963) et il est impossible de conclure à une variation de la valence du solide au liquide sans information supplémentaire.

On connait aussi des expériences d'absorption optique à pression ordinaire, mais uniquement dans la gamme d'énergie de 0,3 à 5 électron-volt et aucune anomalie correspondant à un niveau 4f n'a été trouvée dans cette gamme de fréquence (W.E. Müller 1965).

Le comportement de l'Europium n'est pas analogue à celui du Cérium ; la valeur correspondante de E_{oF} doit donc être plus éloignée d'une valeur critique dans l'Europium que dans le Cérium. Cependant, sa compressibilité est beaucoup plus forte que celle des autres métaux de terres rares : il semble donc bien que les niveaux liés virtuels 4f ne doivent pas être trop éloignés du niveau de Fermi dans le cas de l'Europium. La variation du volume atomique avec la pression semble indiquer que la valeur de E_{oF} à la pression ordinaire est à une distance de l'ordre de l'électron-volt d'une valeur critique. Par suite, l'Europium représenterait un cas intermédiaire entre les terres rares normales et anormales. On pourrait alors s'attendre à ce que l'Europium devienne trivalent à très haute pression. Les mesures de résistivité effectuées jusqu'à de très

hautes pressions ne donnent pas ce résultat (H.D. Stromberg et al. 1964 ; R.A. Stager et al. 1964) ; mais les mesures de résistivité sont beaucoup moins précises que les mesures de paramètre cristallin ou de moment magnétique pour décider si une telle transformation se produit effectivement.

Il serait donc intéressant de poursuivre les expériences sous pression et en particulier de mesurer le moment magnétique et le paramètre cristallin à haute pression. Il faudrait aussi poursuivre les expériences d'absorption optique pour voir s'il n'existe pas un niveau 4f assez proche du niveau de Fermi.

8.2. - AUTRES METAUX PURS DE TERRES RARES.

A. Jayaraman (1965.b) a étudié les diagrammes de phase des métaux de terres rares et a donné une loi pour l'ordre dans lequel arrivent les transformations de phase ; elles sont en effet dans l'ordre suivant :

Hexagonal simple → Structure du Samarium (rhomboédrique) → Hexagonal double → Cubique faces centrées.

En particulier, le Gadolinium se présente à haute pression et haute température sous une phase rhomboédrique (du type Samarium) et cette phase peut être gardée dans un état métastable à pression et température ordinaires (P.W. Bridgman 1953 ; A. Jayaraman et al. 1964 ; D.B. Mc Whan et al. 1965 ; K.P. Belov et al. 1965) ; on a ainsi pu déduire de mesures de susceptibilité magnétique que le moment magnétique du Gadolinium dans cette phase est nettement inférieur à la valeur de 7,94 magnétons de Bohr de l'ion Gd^{+++} (K.P. Belov et al. 1965).

D'autre part, le Terbium qui a une position symétrique de l'Europium dans la série des terres rares, a aussi un comportement anormal avec la pression ; la variation relative du moment magnétique avec la pression à 77° K est beaucoup plus grande pour le Terbium que pour les autres terres rares : $(- 3,8 \pm 0,4).10^{-6}$ bar^{-1} pour le Terbium, au lieu de $(- 1,1 \pm 0,3).10^{-6}$ bar^{-1} pour le Gadolinium et $(- 0,15 \pm 0,2).10^{-6}$ bar^{-1} pour le Dysprosium ; ceci correspond pour le Terbium à une variation de 0,4 magnétons de Bohr entre 0 et 10 Kbar.(D. Bloch et al. 1964). Cependant la résistivité du Terbium ne présente pas de particularité notable même à très haute pression (H.D. Stromberg et al. 1964 ; R.A. Stager et al. 1964).

En fait, le modèle théorique utilisé ici qui décrit une impureté de terre rare dans une matrice normale ne permet pas d'étudier les propriétés carac-

téristiques d'un métal pur comme les transformations de phase. Pour cela, il faudrait en fait étudier les propriétés collectives des différents atomes du métal et par suite les interactions entre atomes. On ne peut, dans le cadre du modèle théorique décrit dans cet article que discuter les propriétés locales de chaque atome de terre rare, comme la valence et le moment magnétique, propriétés qui dépendent de la position de E_{oF} par rapport aux valeurs critiques, comme nous l'avons vu dans la partie 4.3.

S'il n'y a pas de changement de moment magnétique ou de valence avec la pression comme dans la plupart des terres rares, ceci indique que la valeur de E_{oF} est éloignée des valeurs critiques, comme nous l'avions affirmé dans la partie 4.3. ; pour expliquer les transformations de phase, il faut alors faire intervenir les interactions entre atomes.

Si au contraire, il y a une variation de valence ou de moment magnétique, ceci suggère que E_{oF} n'est pas très éloigné d'une valeur critique. On aurait alors un cas intermédiaire entre les terres rares normales et anormales comme l'Europium précédemment décrit. Cependant les mesures actuelles sur le Gadolinium et le Terbium ne sont pas suffisantes pour conclure dans ce sens.

La situation expérimentale et théorique des terres rares autres que le Cérium et l'Ytterbium ne pourra être éclaircie que par de nouvelles mesures sous pression, en particulier de volume atomique et de moment magnétique.

8.3. - ALLIAGES DE TERRES RARES.

Nous avons vu dans la partie 4 que les résistivités résiduelles produites par des impuretés de Cérium dans des matrices de Lanthane, d'Yttrium, de Lutétium et de Scandium sont beaucoup plus grandes que celles produites par des impuretés d'autres terres rares. On sait de plus que, dans la série des alliages dilués de terres rares dans du Lanthane ou de l'Yttrium, les alliages avec le Cérium sont les seuls à présenter un effet Kondo. Ces expériences ont déjà pu être interprétées dans la partie 4 et on a ainsi pu déterminer la valeur de la constante Γ d'interaction entre les spins des électrons localisés et des électrons de conduction définie par la formule (58) (T. Sugawara et al. 1963, 1964, 1965.a, b,c).

Les propriétés supraconductrices des alliages dilués de terres rares dans

une matrice de Lanthane ont aussi été beaucoup étudiées ces dernières années. Le lanthane pur est supraconducteur, avec une température supraconductrice de 4,9° K dans sa phase hexagonale et de 6° K dans sa phase cubique. L'addition de 1 % de terre rare (excepté le Cérium) dans le Lanthane provoque un abaissement de la température supraconductrice proportionnel au spin de l'impureté de terre rare ; au contraire l'abaissement de Tc est anormalement grand pour des impuretés de Cérium, de l'ordre de 2° K pour 1 %. L'abaissement étant proportionnel à Γ^2, les valeurs de Γ qu'on peut en déduire sont en bon accord avec celles déduites des mesures de résistivité résiduelle (B.T. Matthias et al. 1958, H. Suhl et al. 1959).

La température supraconductrice augmente linéairement avec la pression (de 1,4° K pour 10 Kbar) pour le Lanthane pur (W.E. Gardner et al. 1965) et les alliages dilués de $\underset{\sim}{La}$ Gd, $\underset{\sim}{La}$ Pr et $\underset{\sim}{La}$ Yb (T.F. Smith 1966) beaucoup plus vite que pour les métaux supraconducteurs ordinaires. Pour les alliages dilués $\underset{\sim}{La}$ Ce, la variation de Tc est du même ordre de grandeur mais n'est plus linéaire et dépend beaucoup de la concentration (T.F.Smith 1966).

Enfin, dans la série des actinides semblables aux terres rares par leur couche f interne, le Thorium et le Proactinium qui sont tout au début de cette série sont supraconducteurs et leur température supraconductrice ne varie pratiquement pas avec la pression (J.L. Olsen et al. 1964 ; R.D. Fowler et al. 1965 ; J.E. Gordon et al. 1966). Au contraire, l'Uranium -α dont la couche 5f commence à se remplir, est supraconducteur à 10 Kbar au dessous de 2° K, alors qu'il ne l'est pas jusqu'à 0,1° K à pression ordinaire (J.C. Ho et al. 1966).

On ne peut pas interpréter le changement de température supraconductrice par un simple changement de la densité d'états au niveau de Fermi. Par contre on peut relier cet effet à la présence d'un niveau f proche du niveau de Fermi et tenter d'expliquer la grande variation de la température supraconductrice avec la pression à partir de récents calculs sur l'influence des niveaux liés virtuels sur les propriétés supraconductrices d'un alliage dilué non magnétique (C.F. Ratto et al. 1967). La température supraconductrice est donnée par :

$$\text{Log } \frac{Tc}{Tc_o} = - c.\alpha \frac{\rho_f(E_F)}{\rho_s(E_F)} \left[1 + \alpha\, \rho_f(E_F).\, U_{eff}\right] \qquad (90)$$

Tc est la température supraconductrice de l'alliage et Tc_o celle du métal, c la concentration, α un coefficient pratiquement indépendant de l'énergie de l'ordre de 5 dans les terres rares, $\rho_f(E_F)$ la densité d'états supplémentaire introduite par l'état 4f au niveau de Fermi, $\rho_s(E_F)$ la densité d'états de la bande de conduction au niveau de fermi et U_{eff} la valeur effective de l'intégrale de Coulomb donnée par (53). En prenant des valeurs raisonnables pour ces paramètres dans les métaux de terres rares et en supposant que l'état 4f se trouve à une distance du niveau de Fermi de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt à pression ordinaire, on trouve une variation de Tc de l'ordre de quelques millièmes de degrés par Kbar pour 1 % d'impureté. En extrapolant ce résultat pour un métal pur, on peut retrouver l'ordre de grandeur des variations de Tc trouvées par l'expérience dans le Lanthane pur et l'Uranium -α. Ce calcul est très simplifié et ne permet d'obtenir qu'un ordre de grandeur ; il serait intéressant de traiter théoriquement le cas d'un métal pur. La variation de Tc avec la pression dans les alliages La Ce est plus difficile à expliquer mais doit être reliée à l'existence de l'état lié virtuel magnétique du Cérium proche du niveau de Fermi.

On a aussi mesuré la susceptibilité magnétique d'alliages de Lanthane-Cérium et on trouve que le moment magnétique par atome augmente quand on diminue la concentration en Cérium et atteint 4 magnétons de Bohr pour un alliage avec 5 % de Cérium (L.M. Roberts et al. 1957). On retrouve cette augmentation importante du moment magnétique (qui semble prouver que le nombre d'électrons 4f augmente) dans les alliages Cérium-Thorium (L.F. Bates et al. 1958), ainsi que dans les alliages Yttrium-Gadolinium et Lanthane-Gadolinium (J. Bonnerot et al. 1966 ; Y. Allain et al. 1967). Ces expériences semblent difficilement expliquables.

Nous discutons maintenant brièvement le cas des alliages binaires de terres rares (par exemple Gd-Ce). On ne connait actuellement que peu d'expéreinces sur ces alliages. Dans les alliages de Gd-Er (V.I Chechernikov et al. 1965) et de Gd-Ce (V.I. Chechernikov et al. 1964), le moment magnétique ne semble pas linéaire avec la concentration. On a aussi étudié le comportement magnétique et la résistivité d'alliages de Gd-Dy (P.M. Bozorth et al. 1966) : les résistivités de désordre de spin ne sont pas linéaires en fonction de la concentration, ce qui suggère une variation de la structure électronique. Dans ce cas aussi, il serait intéressant de voir si le modèle théorique peut s'appliquer

mais ceci est encore prématuré sans données expérimentales plus complètes.

Les alliages de terres rares n'ont été sérieusement étudiés que depuis quelques années et le modèle développé ici ne permet d'expliquer valablement que les expériences relatives aux alliages très dilués de terres rares dans une matrice de Lanthane ou d'Yttrium.

8.4. - COMPOSES INTERMETALLIQUES DE TERRES RARES.

Il existe de nombreuses expériences sur les composés intermétalliques de terres rares, tels que par exemple les carbures (R. Lallement 1965 et 1966 ; R. Lallement et al. 1967), les nitrures (R. Didchenko et al. 1963 ; G. Busch et al. 1965.a ; R. Lallement et al. 1967), les sulfures (R. Didchenko et al. 1963 ; J.W. Mc Clure 1963), les séléniures (J.W. Mc Clure 1963), les tellures (J.W. Mc Clure 1963), les antimoniures (G. Busch et al. 1965.b), les arséniures (G. Busch et al. 1965.c), les composés Sn_3R (V. Udaya Shankar Rao et al. 1965 ; R.G. Barnes et al. 1965), les composés Ag R (R.E. Walline et al. 1964 ; J. Pierre et al. 1965) et les composés $Ce_x\ La_{1-x}\ Al_2$ (J.A. White et al. 1963).

Ces composés sont sûrement un bon moyen d'étude car l'addition d'un métalloïde modifie la structure électronique de la bande de conduction ; on peut ainsi faire varier la structure du niveau lié virtuel (nombres d'électrons 4f et moments magnétiques) avec la valeur du paramètre E_{oF}/Δ (figure 16). Les terres rares normales restent généralement trivalentes dans ces composés, ce qui est une nouvelle preuve de la validité du modèle ionique et de la stabilité des configurations $4f^n$; il n'est pas surprenant de trouver que les composés avec le Cérium et l'Ytterbium ont un comportement différent.

Le moment magnétique de l'Ytterbium est 0,33 μ_B dans le sulfure d'Ytterbium (J.W. Mc Clure 1963) et de l'ordre de $5\mu_B$ dans le nitrure d'Ytterbium (R. Didchenko et al. 1963 ; G. Busch et al. 1965.a) ; ce résultat est en bon accord avec les mesures de paramètre cristallin : l'Ytterbium est pratiquement divalent dans le sulfure et trivalent dans le nitrure d'Ytterbium. Ceci signifie théoriquement que la valeur correspondante de E_{oF}/Δ est inférieure à la valeur critique de la dernière transition correspondant au passage de la configuration $4f^{13}$ à $4f^{14}$ (Figure 12) dans le sulfure d'Ytterbium et supérieure dans le nitrure d'Ytterbium ; l'addition de soufre augmente légèrement la valeur de E_{oF}/Δ par rapport au métal pur et l'addition d'azote augmente considérablement cette valeur.

On connait davantage d'expériences sur les composés avec le Cérium et la situation est plus complexe. Le sulfure de Cérium a un moment de 2,24 μ_B (J.W. Mc Clure 1963), ce qui correspond à un état presque plein : ceci nécessite une légère augmentation de E_{oF}/Δ par rapport au métal pur, comme dans le cas de l'Ytterbium. Quant au nitrure de Cérium, certains auteurs (U. Von Essen et al. 1962) avaient trouvé un pic de résistivité très important en fonction de la température, mais des expériences plus récentes (F. Auselin et al. 1965) donnent une augmentation régulière de la résistivité avec la température ; de même le moment magnétique varie continûment avec la température dans certaines expériences (U. Von Essen et al. 1962, D.P. Schumacher et al. 1966), alors qu'il est pratiquement nul dans d'autres expériences à température ordinaire (R. Didchenko et al. 1963 ; C. Busch et al. 1965.a). Ce dernier résultat est plus compréhensible dans le modèle théorique car il correspond à une augmentation de E_{oF}/Δ analogue à celle du nitrure d'Ytterbium.

Enfin, on a mesuré le susceptibilité magnétique et le déplacement de Knight du composé Ce Sn_3 (V. Udaya Shankar Rao et al. 1965 ; R.G. Barnes et al. 1965) ; la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss avec un moment magnétique pratiquement égal à celui de l'ion Ce^{+++} au dessus de 240° K ; mais en dessous de cette température, le déplacement de Knight et la susceptibilité magnétique varient peu avec la température. De même, les composés Ce As et Ce P au dessus de 100° K et le composé Ce Sb au dessus de 40° K obéissent à une loi de Curie-Weiss avec un moment magnétique effectif presque égal à celui de l'ion Ce^{+++}, mais en dessous de ces températures le moment magnétique effectif diminue continûment (T. Tsuchida et al. 1965 ; C. Busch et al. 1966). Le champ cristallin semble jouer un rôle important dans la diminution continue du moment magnétique ; le champ cristallin est certainement très petit, de l'ordre du centième d'électron-volt dans le Cérium pur (T. Murao et al. 1957 ; B.D. Rainford 1966), alors qu'il semble plus important, de l'ordre de 0,05 à 0,1 électron-volt, dans les composés intermétalliques (D.P. Schumacher et al. 1965). Si le champ cristallin est plus grand que la valeur de Δ , il peut favoriser l'apparition graduelle de magnétisme : une telle transition permettrait d'expliquer les valeurs du moment magnétique variant entre 0 et 2,5 magnétons de Bohr pour les composés avec le Cérium.

En conclusion, dans l'état actuel des expériences sur les terres rares,

le modèle ne permet d'expliquer valablement que les expériences relatives au Cérium pur, à l'Ytterbium pur et aux alliages dilués de terres rares dans une matrice de Lanthane et d'Yttrium. Cependant, nous pouvons proposer de nouvelles expériences qui permettront probablement d'éclaircir la situation de l'Europium, des alliages et des composés intermétalliques de terres rares.

§ 9. - CONCLUSION

Nous avons étudié le cas d'un état lié virtuel dégénéré de spin et d'orbite et nous avons discuté dans l'approximation de Hartree-Fock l'influence de la dégénérescence orbitale d'une part sur l'apparition de magnétisme de spin et d'orbite, d'autre part sur l'ordre des transitions magnétiques. Cette discussion dépend essentiellement de la valeur relative des intégrales de Coulomb et d'échange et de la température par rapport à la valeur de la largeur de l'état lié virtuel. Nous avons trouvé soit des solutions non magnétiques, soit des solutions magnétiques de spin avec le moment orbital bloqué, soit des solutions magnétiques de spin et d'orbite ; dans ce dernier cas, la transition du cas non magnétique au cas magnétique de spin et d'orbite est généralement une transition du premier ordre analogue aux transitions rencontrées dans le diagramme de Clapeyron pour l'équilibre liquide-vapeur.

Nous avons appliqué ce modèle aux états liés virtuels p, d ou f dans les alliages et les métaux. Les états liés virtuels p ne sont jamais magnétiques à cause de leur grande largeur. Le magnétisme de spin avec le moment orbital bloqué observé dans les alliages magnétiques de métaux de transition s'explique correctement en prenant de grandes valeurs des intégrales d'échange. La largeur des états liés virtuels 4f est très petite dans les terres rares et ce modèle permet de retrouver le modèle ionique pour la plupart des terres rares.

Seuls le Cérium et l'Ytterbium ont un comportement anormal dont on peut rendre compte par le modèle d'état lié virtuel. Le modèle théorique explique le diagramme de phase du métal pur de Cérium avec un point critique et la transition entre ses deux phases cubiques faces centrées α et γ. Il permet aussi d'expliquer les principaux résultats de ces deux phases : en particulier le Cérium a un moment magnétique dans la phase γ et il n'en a pas dans la phase α. Par analogie avec le Cérium, nous avons donné une explication possible du diagramme de phase de l'Ytterbium et un modèle simple pour expliquer les expériences de résistivité sous pression de ce métal. Finalement nous avons discuté les propriétés des autres métaux de terres rares sous pression, des alliages et des composés métalliques de terres rares.

Le modèle théorique ne tient pas compte du champ cristallin ; il est en effet généralement plus petit que la largeur de l'état lié virtuel et il est alors tout à fait légitime de le négliger. Le seul cas étudié où il peut être important est celui des composés intermétalliques de terres rares : dans ce cas, il faut en tenir compte pour étudier l'ordre des transitions.

Enfin, l'imperfection majeure du modèle provient de l'approximation de Hartree-Fock elle-même à laquelle nous nous sommes restreints. En effet, cette approximation surestime la tendance au magnétisme en négligeant les corrélations entre électrons de spin opposé. A la suite de Schrieffer et Mattis (1965), de nombreux auteurs ont essayé de discuter le problème de moments localisés en dehors de l'approximation de Hartree-Fock. En particulier, on a récemment étudié l'effet des corrélations à partir de l'Hamiltonien d'Anderson sans dégénérescence orbitale par un traitement variationnel (B. Coqblin et al. 1967.b). Cette méthode permet de retrouver les principaux résultats de Schrieffer et Mattis et en particulier le fait que l'Hamiltonien d'Anderson sans dégénérescence orbitale ne donne jamais de solution magnétique. Ce traitement permet aussi d'étudier l'Hamiltonien d'Anderson avec dégénérescence orbitale et nous avons l'intention de vérifier si les principaux résultats de cet article restent valables quand on tient compte des corrélations.

A P P E N D I C E I

ETUDE DU CAS DOUBLEMENT DEGENERE D'ORBITE

I.a - ETUDE DE L'ORDRE DE LA TRANSITION A LA CONDITION DE DECOUPLAGE DE SPIN.

Le système d'équations (17) s'écrit dans le cas magnétique de spin :

$$\phi_1(n_+) = \phi_1(n_-) \tag{91}$$

avec :

$$\phi_1(n) = \cot g\, \pi\, n + \left(\frac{U + J}{\Delta}\right) n \tag{92}$$

et la condition de découplage de spin correspond au minimum de $\phi_1(n)$. Soit n_s la valeur de n pour ce minimum. Il est facile de faire une discussion graphique comme l'indique la figure 34.a. Pour déterminer le sens de variation de E_{oF} au voisinage de la condition de découplage, on fait un développement limité près de n_s en fonction de l'infiniment petit ε défini par :

$$\phi_1(n_+) = \phi_1(n_-) = \phi_1(n_s) + \varepsilon^2 \tag{93}$$

et on trouve pour les variations de n_+, n_-, du nombre total d'électrons $N = 2(n_+ + n_-)$ et de E_{oF} :

$$\begin{aligned}
\Delta n_+ &= n_+ - n_s = \frac{\varepsilon}{a} + \frac{b}{2a^4}\varepsilon^2 \\
\Delta n_- &= n_- - n_s = -\frac{\varepsilon}{a} + \frac{b}{2a^4}\varepsilon^2 \\
\Delta N &= \frac{2b}{a^4}\varepsilon^2 \\
\Delta E_{oF} &= \varepsilon^2\left[1 - \frac{2b}{a^4}\frac{U}{\Delta}\right]\Delta
\end{aligned} \tag{94}$$

en fonction des deux quantités :

Fig-34a: Condition de découplage de spin.

$$\varphi_1(n) = \cot g\, \pi n + \left(\frac{U+J}{\Delta}\right) n$$

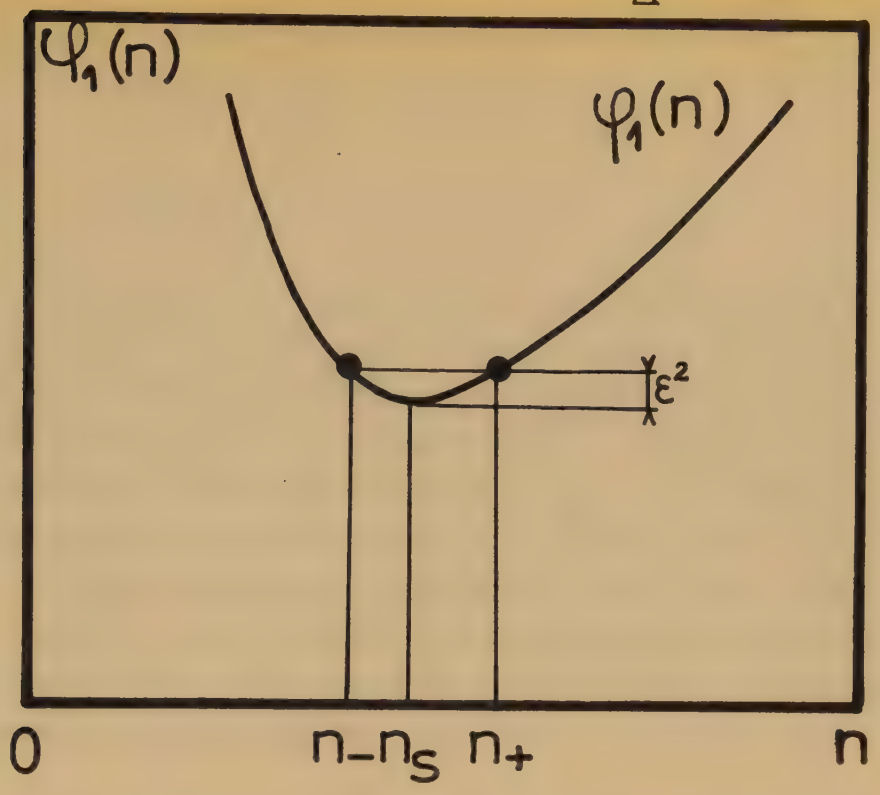
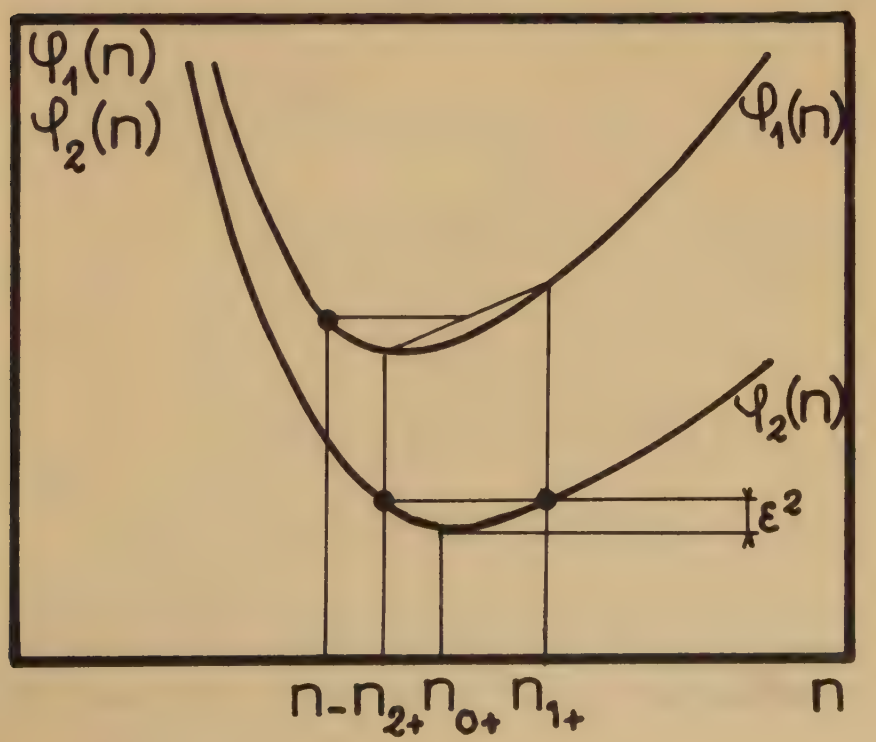


Fig-34b: Condition de découplage d'orbite

$$\varphi_1(n) = \cot g\, \pi n + \left(\frac{U+J}{\Delta}\right) n \quad - \quad \varphi_2(n) = \cot g\, \pi n + \left(\frac{U-J}{\Delta}\right) n$$



$$\phi''_1(n_s) = 2a^2$$
$$\phi'''_1(n_s) = -6b \qquad (95)$$

On calcule ces quantités a^2 et b en fonction de $\frac{U}{\Delta}$ et $\frac{J}{\Delta}$ et on trouve, tous calculs faits, que ΔE_{oF} est négatif : E_{oF} ne change donc pas de sens de variation à la condition de découplage. Ce résultat ne dépend pas de la forme de la densité d'états, pour des formes usuelles de densité d'états. Comme il n'y a pas de changement du sens de variation de E_{oF} à la condition de découplage, la transition est du 2ème ordre. En fait, ce résultat n'est pas suffisant pour affirmer en toute rigueur que la transition est du 2ème ordre ; il se pourrait que E_{oF} change de sens de variation après la condition de découplage, mais une telle éventualité ne s'est jamais présentée dans le calcul numérique des solutions des équations self-consistentes.

I.b - ETUDE DE L'ORDRE DE LA TRANSITION A LA CONDITION DE DECOUPLAGE D'ORBITE.

Le calcul est formellement identique à celui de l'appendice I.a. Le système d'équations self-consistentes s'écrit dans le cas magnétique de spin et d'orbite :

$$\frac{\phi_1(n_{1+}) + \phi_1(n_{2+})}{2} = \phi_1(n_-)$$
$$\phi_2(n_{1+}) = \phi_2(n_{2+}) \qquad (96)$$

avec :

$$\phi_1(n) = \cot g\, \pi\, n + \left(\frac{U + J}{\Delta}\right) n$$
$$\phi_2(n) = \cot g\, \pi\, n + \left(\frac{U - J}{\Delta}\right) n \qquad (97)$$

Il est encore possible de faire une discussion graphique comme l'indique la figure 34 b. On appelle n_{o+} et n_{o-} les nombres d'électrons de

spin + et de spin - à la condition de découplage d'orbite ; cette condition correspond au minimum de la courbe $\phi_2(n)$ et on suppose encore une petite variation de $\phi_2(n)$ au voisinage de son minimum :

$$\phi_2(n_{1+}) = \phi_2(n_{2+}) = \phi_2(n_{o+}) + \varepsilon^2 \tag{98}$$

On calcule les variations correspondantes de n_{1+}, n_{2+}, n_-, du nombre total d'électrons $N = n_{1+} + n_{2+} + 2n_-$ et de E_{oF} :

$$\begin{aligned}
\Delta\, n_{1+} &= n_{1+} - n_{o+} = \frac{\varepsilon}{a} + \frac{b}{2a^4}\ \varepsilon^2 \\
\Delta\, n_{2+} &= n_{2+} - n_{o+} = -\frac{\varepsilon}{a} + \frac{b}{2a^4}\ \varepsilon^2 \\
\Delta\, n_- &= n_- - n_{o-} = -\varepsilon^2\left[\frac{b}{2a^4}\ \frac{c^2}{d^2} + \frac{1}{d^2}\right] \\
\Delta\, N &= \varepsilon^2\left[\frac{b}{a^4} - \frac{b}{a^4}\ \frac{c^2}{d^2} - \frac{2}{d2}\right] \\
\Delta\, E_{oF} &= \varepsilon^2\left[1 + \frac{2}{d^2}\left(\frac{bc^2}{2a^4} + 1\right)\frac{U}{\Delta} - \left(\frac{U-J}{\Delta}\right)\frac{b}{a^4}\right]\Delta
\end{aligned} \tag{99}$$

en fonction de :

$$\begin{aligned}
\phi''_1(n_{o+}) &= \phi''_2(n_{o+}) = 2a^2 \\
\phi'''_1(n_{o+}) &= \phi'''_2(n_{o+}) = -6b \\
\phi'_1(n_{o+}) &= c^2 \\
\phi'_1(n_{o-}) &= -d^2
\end{aligned} \tag{100}$$

Ce calcul n'est valable que si $J \neq 0$; dans ce cas, on calcule ΔE_{oF} en fonction de U/Δ et J/Δ. Quand ΔE_{oF} est positif, E_{oF} change de sens de variation à la condition de découplage et la transition est certainement du 1er ordre. Quand ΔE_{oF} est négatif, E_{oF} ne change pas de sens de variation et la

transition est du 2ème ordre, car nous n'avons jamais trouvé numériquement de changement de sens de variation de E_{oF} après la condition de découplage d'orbite. Ces résultats ne dépendent pas critiquement de la forme de la densité d'états pour des formes usuelles de densité d'états. Les résultats de cette discussion en fonction de U/Δ et de J/Δ sont donnés sur la figure 11.

Pour J tendant vers zéro, la solution (99) tend vers la solution obtenue dans la section 3.1..

I.c - POINTS PARTICULIERS DE LA COURBE $N(E_{oF})$ A TEMPERATURE NULLE DANS L'APPROXIMATION $U > J >> \Delta$.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des nombres d'électrons $n_{m\sigma}$ dans les différentes orbitales, du nombre total d'électrons N, de E_{oF} et de l'énergie $\mathcal{E}$ définie par (31) pour les points particuliers de la courbe $N(E_{oF})$ dans l'approximation $U > J >> \Delta$; dans ce calcul, on ne garde que le premier terme du développement suivant les puissances décroissantes de U/Δ et de J/Δ. Dans le tableau ci-dessous, on utilise les notations $u = U/\Delta$ et $j = J/\Delta$.

	Point A (découplage de spin)	Point B (découplage d'orbite)	Point C (changement du sens de variation de E_{oF}	Point D (fin de la transition)
n_{1+}	$\frac{1}{\sqrt{\pi(u+j)}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi(u-j)}}$	0,55	$1 - \frac{1}{\sqrt{\pi(u-j)}}$
n_{2+}	$\frac{1}{\sqrt{\pi(u+j)}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi(u-j)}}$	$\frac{0,58}{u-j}$	$\frac{1}{\pi(u-j)}$
n_{-}	$\frac{1}{\sqrt{\pi(u+j)}}$	$\frac{\sqrt{u-j}}{(u+j)\sqrt{\pi}}$	$\frac{0,58}{u}$	$\frac{1}{\pi u}$
N	$\frac{4}{\sqrt{\pi(u+j)}}$	$\frac{4u}{(u+j)\sqrt{\pi(u-j)}}$	0,55	$1 - \frac{1}{\sqrt{\pi(u-j)}}$
$\frac{E_{oF}}{\Delta}$	$-\frac{2(u-j)}{\sqrt{\pi(u+j)}}$	$-\frac{2u\sqrt{u-j}}{(u+j)\sqrt{\pi}}$	- 1,9	$-\frac{\sqrt{u-j}}{\sqrt{\pi}}$
$\frac{\mathcal{E}}{\Delta}$	$\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Log}\,(u+j)^2$	$\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Log}\,(u+j)^2$	$\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Log}\,u^2(u+j)$	$-\frac{\sqrt{u-j}}{\sqrt{\pi}}$

A P P E N D I C E II

INTEGRALES F_{2k} POUR LES TERRES RARES

Freeman et Watson (1962) ont calculé les intégrales F_2, F_4 et F_6 de Slater pour des atomes de terres rares. Nous avons calculé les intégrales F_o en utilisant les mêmes fonctions d'ondes. Le tableau ci-dessous donne les valeurs théoriques de F_{2k} pour les atomes (toutes les valeurs sont en unités atomiques - lu.a. = 27,3 eV).

	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{2+}	Gd^{3+}	Dy^{3+}	Er^{3+}	Yb^{3+}
F_o	0,95	0,99	1,03	1,11	1,09	1,18	1,23	1,29	1,35
F_2	0,453	0,477	0,498	0,532	0,516	0,565	0,589	0,616	0,642
F_4	0,284	0,300	0,314	0,335	0,324	0,356	0,371	0,387	0,404
F_6	0,205	0,216	0,226	0,242	0,233	0,257	0,267	0,279	0,291

APPENDICE III

FORMALISME AVEC COUPLAGE SPIN-ORBITE

Sans couplage spin-orbite, l'état localisé est décrit par les fonctions d'onde $Y_\ell^m|\sigma\rangle$ où $m = \ell_z$ et $\sigma = s_z$. Avec couplage spin-orbite, on peut définir de nouvelles fonctions $\mathcal{Y}_{jj_z}$, fonctions propres du moment angulaire total j et de sa composante sur l'axe Oz $j_z = m + \sigma$:

$$\mathcal{Y}_{jjz} = \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \sum_{\sigma=-s}^{+s} C_{\ell s}(jj_z, m\sigma)\ Y_\ell^m|\sigma\rangle \qquad (101)$$

où les $C_{\ell s}(jj_z, m\sigma)$ sont les coefficients de Clesh-Gordan faisant passer de la représentation $(\ell s, m\sigma)$ à la représentation $(\ell s, jj_z)$. On peut alors définir des opérateurs $C^*_{jj_z}$ qui obéissent aux règles usuelles de commutation et qu'on peut obtenir à partir des opérateurs $C^*_{m\sigma}$ par les mêmes transformations(101) que les fonctions d'onde $\mathcal{Y}_{jj_z}$ à partir des fonctions d'onde $Y_\ell^m|\sigma\rangle$.

Le terme caractérisant les électrons localisés avec le couplage spin-orbite correspondant aux second, quatrième et cinquième termes de (6) et au terme (42) s'écrit après transformation des opérateurs $C^*_{m\sigma}$ en opérateurs $C^*_{jj_z}$:

$$H_\ell = \sum_{j,j_z} (E_o + \xi_{jj})\, \tilde{n}_{jj_z} + \frac{1}{2} \sum_{jj_z,j'j'_z} A_{jj_z,j'j'_z}\, \tilde{n}_{jj_z}\, \tilde{n}_{j'j'_z} \qquad (102)$$

Dans l'expression (102) :

- $\tilde{n}_{jj_z}$ désigne l'opérateur nombre d'électrons $\tilde{n}_{jj_z} = C^*_{jj_z}\, C_{jj_z}$
- $\xi_{jj} = \xi \dfrac{\ell}{2}$ si $j = \ell + \dfrac{1}{2}$

  $\xi_{jj} = -\xi \dfrac{\ell + 1}{2}$ si $j = \ell - \dfrac{1}{2}$ (103)

- Les coefficients $A_{jj_z,j'j'_z}$ représentent les énergies d'interaction entre les deux états $|jj_z>$ et $|j'j'_z>$; leur forme générale est :

$$A_{jj_z,jj_z} = 0$$

$$A_{jj_z,j'j'_z} = F_o + a_{jj_z,j'j'_z} F_2 \quad (\text{si } jj_z \neq j'j'_z) \tag{104}$$

Les valeurs des $A_{jj_z,j'j'_z}$ sont obtenues à partir des expressions de $U_{mm'}$ et de $J_{mm'}$ (J.C. Slater 1960) en changeant de base pour les fonctions d'onde par la transformation (101)(Condon et al. 1959). Dans le cas $\ell = 1$ par exemple, on obtient le tableau suivant pour les coefficients $a_{jj_z,j'j'_z}$:

$j'j'_z$ \ jj_z	$\frac{3}{2}\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$
$\frac{3}{2}\frac{3}{2}$	0	$-\frac{3}{25}$	$-\frac{3}{25}$	$\frac{1}{25}$	$-\frac{1}{25}$	$-\frac{4}{25}$
$\frac{3}{2}\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{25}$	0	$-\frac{1}{75}$	$-\frac{3}{25}$	$-\frac{2}{25}$	$-\frac{5}{75}$
$\frac{3}{2}-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{25}$	$-\frac{1}{75}$	0	$-\frac{3}{25}$	$-\frac{5}{75}$	$-\frac{2}{25}$
$\frac{3}{2}-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{25}$	$-\frac{3}{25}$	$-\frac{3}{25}$	0	$-\frac{4}{25}$	$-\frac{1}{25}$
$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{25}$	$-\frac{2}{25}$	$-\frac{5}{75}$	$-\frac{4}{25}$	0	$-\frac{4}{75}$
$\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	$-\frac{4}{25}$	$-\frac{5}{75}$	$-\frac{2}{25}$	$-\frac{1}{25}$	$-\frac{4}{75}$	0

Le premier terme de (6) représentant l'énergie cinétique des électrons de conduction est inchangé. Enfin le terme de mélange correspondant au troisième terme de (6) peut s'écrire en transformant les opérateurs $C^*_{m\sigma}$ en opérateurs $C^*_{jj_z}$.

Il ne mélange que les électrons localisés de j et j_z donnés avec la seule composante de mêmes valeurs j et j_z des électrons de conduction.

On utilise maintenant l'approximation de Hartree-Fock en écrivant l'expression (102) sous la forme :

$$H_\ell = \frac{1}{2} \sum_{jj_z} E_{jj_z} \tilde{n}_{jj_z} \tag{105}$$

avec :

$$E_{jj_z} = E_o + \xi_{jj} + \sum_{\substack{j'j'_z \\ (\neq jj_z)}} A_{jj_z,j'j'_z} n_{j'j'_z} \tag{106}$$

en remplaçant dans les énergies E_{jj_z} les opérateurs nombres d'électrons $\tilde{n}_{jj_z}$ par leurs valeurs moyennes n_{jj_z}.

Finalement les seuls éléments de matrice $G_{jj_z,j'j'_z}$ non nuls sont les éléments diagonaux :

$$G_{jj_z,j'j'_z} = \langle jj_z \left| \frac{1}{E + is - H} \right| j'j'_z \rangle = \frac{\delta_{jj'} \delta_{j_z j'_z}}{E - E_{jj_z} + \Gamma - i\Delta} \tag{107}$$

$\Gamma - i\Delta$ est encore donné par :

$$\sum_k \frac{V_{mk} V_{km'}}{E - \varepsilon_k} = \delta_{mm'} (\Gamma - i\Delta) \tag{108}$$

On suppose encore Γ et Δ indépendants de l'énergie et on tient compte de Γ en l'incorporant dans E_o. Enfin la densité d'états supplémentaire introduite par le mélange de l'état $|jj_z\rangle$ et des électrons de conduction est :

$$\rho_{jj_z}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\Delta^2 + (E - E_{jj_z})^2} \tag{109}$$

et le système d'équations self-consistentes s'écrit :

$$\Delta \cot g\, \pi\, n_{jj_z} = E_{jj_z} - E_F \qquad (110)$$

Les solutions de ce système d'équations (110) dépendent des valeurs F_o/Δ, F_2/Δ et de ξ/Δ et on peut résoudre ce système formellement de la même façon que dans le cas dégénéré d'orbite sans couplage spin-orbite.

On a donc finalement deux solutions, l'une utilisant pour les fonctions d'onde la représentation $(\ell_z\ s_z)$, l'autre la représentation (jj_z). Quand $\xi = 0$, ces deux solutions de Hartree-Fock ne sont confondues que dans le cas non magnétique ; dans le cas magnétique, ces deux solutions sont différentes, car la méthode de factorisation des opérateurs dans l'approximation de Hartree-Fock n'est pas la même dans les deux cas ; cependant, le nombre d'électrons correspondant à la condition de déccuplage de spin dans la représentation $(\ell_z\ s_z)$ est inférieure au nombre d'électrons correspondant à la seule condition de découplage séparant les orbitales de j_z opposés dans la représentation (j,j_z) : d'après le calcul de l'énergie totale, la solution dans la représentation $(\ell_z\ s_z)$ est donc la plus stable pour $\xi = 0$. Le formalisme utilisant la représentation (jj_z) n'est donc valable que dans le cas où la constante de couplage spin-orbite ξ est supérieure à la largeur de l'état lié virtuel.

A P P E N D I C E IV

CALCUL DE LA FONCTION $\Phi_T(n)$ POUR LE TRAITEMENT A TEMPERATURE FINIE

La fonction $\Phi_T(n)$ est la fonction inverse de la fonction $G_T\left(\frac{E_{oF}}{\Delta}\right)$ définie par l'expression :

$$n = G_T\left(\frac{E_{oF}}{\Delta}\right) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{1 + x^2} \quad \frac{1}{1 + \exp \frac{\Delta}{kT}\left(x + \frac{E_{oF}}{\Delta}\right)} \tag{111}$$

Pour résoudre cette intégrale, on écrit :

$$\frac{1}{1 + \exp \frac{\Delta}{kT}\left(x + \frac{E_{oF}}{\Delta}\right)} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{ th} \left[-\frac{\Delta}{2kT}\left(x + \frac{E_{oF}}{\Delta}\right)\right] \tag{112}$$

et on développe la tangente hyperbolique par rapport à ses poles imaginaires :

$$\text{th} \left[-\frac{\Delta}{2kT}\left(x + \frac{E_{oF}}{\Delta}\right)\right] = \frac{2kT}{\Delta} \sum_{\omega} \frac{1}{i\omega - x - \frac{E_{oF}}{\Delta}} \tag{113}$$

avec $\omega = \pm \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{2\pi kT}{\Delta}$ (où n est entier)

On intègre dans le plan complexe à l'intérieur d'un demi-cercle infini dans le demi-plan supérieur et on exprime l'intégrale (111)en fonction de la fonction digamma $\psi(z)$ qui est la dérivée logarithmique de la fonction gamma $\Gamma(z)$:

$$\psi(z) = \frac{d\left[\text{Log } \Gamma(z)\right]}{dz} \tag{114}$$

Le développement en série de $\psi(z)$ est :

$$\psi(1 + z) = -\gamma + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z}{n(n + z)} \tag{115}$$

où γ est la constante d'Euler.

Finalement, on obtient :

$$n = G_T\left(\frac{E_{oF}}{\Delta}\right) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}\ \mathrm{Im}\ \psi\left[\frac{1}{2} + \frac{\Delta}{2\pi kT}\left(1 - i\,\frac{E_{oF}}{\Delta}\right)\right] \qquad (116)$$

où Im $\psi(z)$ est la partie imaginaire de la fonction $\psi(z)$. La fonction $\Phi_T(n)$ est la fonction inverse de la fonction $G_T(E_{oF}/\Delta)$ et a été calculée numériquement sur calculatrice Univac 1107.

La fonction $\Phi_T(n)$ a la même allure que la fonction cotg π n et sa valeur absolue augmente avec la température, quelle que soit la valeur de n. Pour bien se rendre compte de la variation de $\Phi_T(n)$, on a tracé sur la figure 35 la fonction $\Psi_T(n) = \Phi_T(n) + \frac{U}{\Delta}\,n$ pour différentes valeurs de la température et pour $\frac{U}{\Delta}$ donné. Cette fonction $\Psi_T(n)$ est utilisée dans la partie 5 et est égale à température nulle à la fonction $\psi(n)$ définie dans la partie 3.

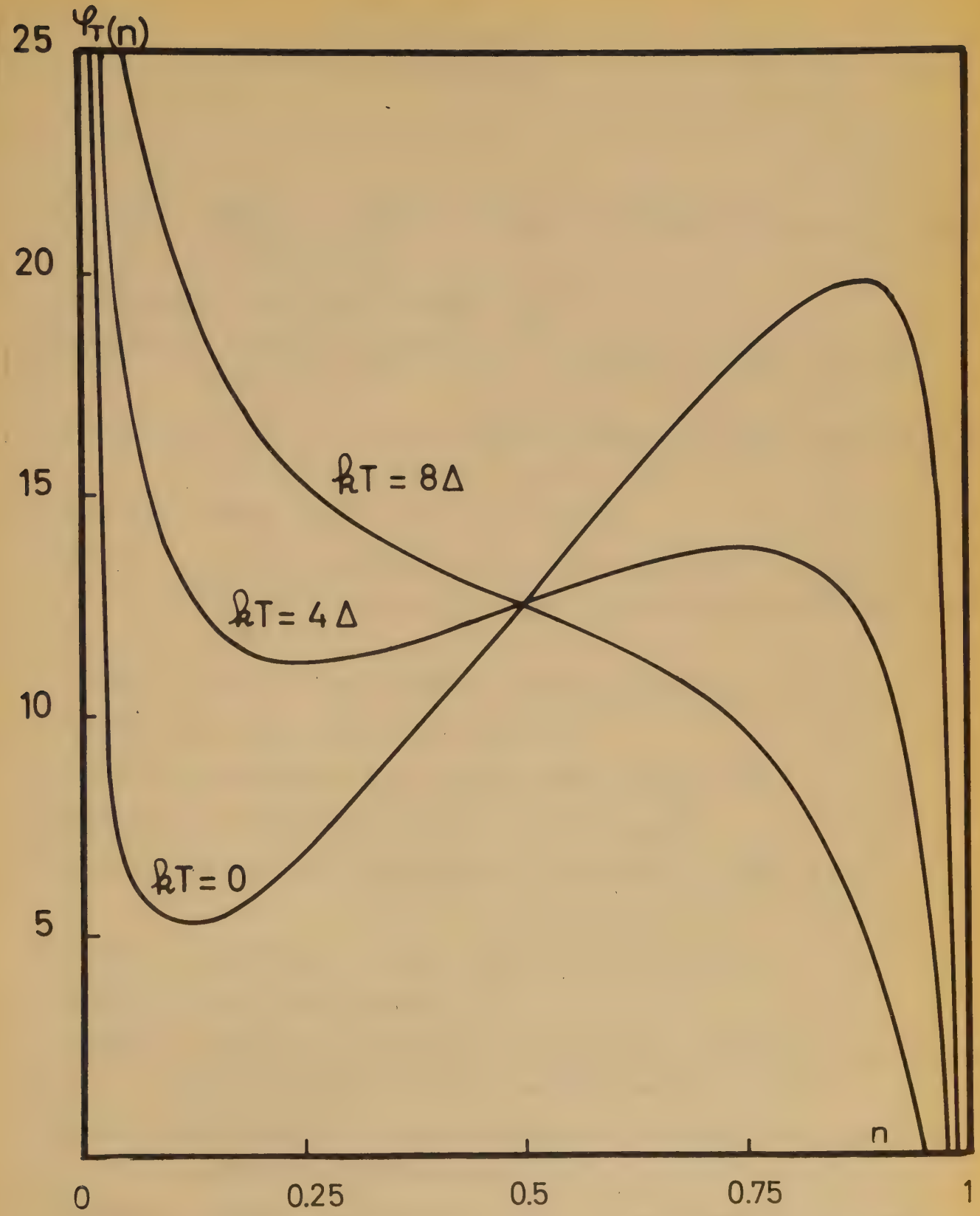


Fig-35 : Fonction $\varphi_T(n) = \phi_T(n) + \frac{U}{\Delta} n \cdot \frac{U}{\Delta} = 25$

BIBLIOGRAPHIE

- ALLAIN Y., BONNEROT J., CAROLI B., COQBLIN B., JESSER R. et RAPHAEL G., 1967, J. Phys. 28, 98.
- ANDERSON P.W., 1961, Phys. Rev. 124, 41.
- ANSELIN F., LORENZELLI N.,LALLEMENT R. et VEYSSIE J.J., 1965, Phys. Rev. Lett. 19, 174.
- ARAJS S. and COLVIN R.V., 1961, Rare-Earth Research, Ed. E.V. Kleber (Macmillan New-York).
- ASIK J.R., 1966.a, Thesis (Urbana - Illinois).
- ASIK J.R., BALL M.A. and SLICHTER C.P., 1966.b, Phys. Rev. Lett. 16, 740 ; 1966.c, Proceedings of the XIVth Colloque Ampère (Ljubljana, Yugoslavia).
- BARNES R.C., BOPSA F. and PETERSON D., 1965, J. Appl. Phys. 36, 940.
- BARRETT C.S., 1956, J. Chem. Phys. 25, 1123.
- BATES L.F. and NEWMANN M.M., 1958, Proc. Phys. Soc. 72, 345.
- BEECROFT R.I. and SWENSON C.A., 1960, J.P.C.S. 15, 234.
- BELOV K.P., ERGIN Yu.V., KATSNELSON A.A. and PEDKO A.V., 1965, J.E.T.P. Letters 1, 43.
- BLANDIN A. et FRIEDEL J., 1958, J. Phys. Radium, 19, 573.
- BLANDIN A., 1961, Thèse (Paris).
- BLANDIN A., COQBLIN B. and FRIEDEL J., 1965, Physics of Solids at High pressures. Tomizuka and Emrick ed., (Academic Press).
- BLOCH D. and PAUTHENET R., 1964, Proceedings of the International Conference on Magnetism (Nottingham).
- BONNEROT J., CAROLI B. and COQBLIN B., 1966, Proceedings of the Low Temperature Calorimetry Conference (Helsinki), O.V. Lounasmaa ed..

- BOZORTH R.M. and VAN VLECK J.H., 1960, Phys. Rev. 118, 1493.

- BOZORTH R.M. and SUITS J.C., 1964, J. Appl. Phys., 35, 1039.

- BRIDGMAN P.W., 1953, Proc. Am. Acad. Arts and Science, 82, 95.

- BRIDGMAN P.W., 1954, Proc. Am. Acad. Arts and Science, 83, 1.

- BUNDY F.P., 1959, Phys. Rev. 115, 274.

- BURR C.R. and EHARA S., 1966, Phys. Rev. 149, 551.

- BUSCH G., JUNOD P., LEVY F., MENTH A. and VOGT O., 1965.a, Phys. Lett., 14, 264.

- BUSCH G., MARINCEK O., MENTH A. and VOGT O., 1965. b, Phys. Lett. 14, 262.

- BUSCH G., VOGT O. and HULLIGER F., 1965. c, Phys. Lett. 15, 301.

- BUSCH G. and VOGT O., 1966, Phys. Lett. 20, 152

- CAROLI B., 1966, Thèse (Orsay).

- CAROLI B., 1967, à paraître dans J.P.C.S.

- CHECHERNIKOV V.I. and IULIU POP., 1964, Fiz Metal Metalloved (The Physics of Metals and Metallography), 18, 47.

- CHECHERNIKOV V.I., IULIU POP and BUROV I.V., 1965, J.E.T.P. 20, 851.

- CLOGSTON A.M., 1962, Phys. Rev. 125, 439.

- CLOGSTON A.M., MATTHIAS B.T., PETER M., WILLIAMS H.J., CORENZWIT E. and SHERWOOD R.C., 1962, Phys. Rev. 125, 541.

- CONDON E.U. and SHORTLEY G.H., 1959, The Theory of Atomic Spectra (Cambridge University Press).

- COQBLIN B., DELAPLACE J., LEVY V., COMES A.A. et HILLAIRET J., 1967.a, J. Phys., 28, 75.

- COQBLIN B. et TOULOUSE G., 1967.b, à paraître.

- DANIEL E. and FRIEDEL J., 1965, Low Temperature Physics, LT9, p. 933.

- DIDCHENKO P. and GORTSEMA F.P., 1963, J.P.C.S. 24, 863.

- DIMMOCK J.O. and FREEMAN A.J., 1964, Phys. Rev. Lett. 13, 750.

- FERRELL R.A. and PRANCE R.E., 1966, Phys. Rev. Lett. 17, 163.

- FOWLER R.D., MATTHIAS B.T., ASPREY L.B., HILL H.H., LINDSAY J.D.G., OLSEN C.E. and WHITE R.W., 1965, Phys. Rev. Lett., 15, 860.

- FREEMAN A.J. and WATSON R.E., 1962, Phys. Rev., 127, 2058.

- FRIEDEL J., 1956, Can. J. Phys. 34, 1190 ; 1958, Nuovo Cimento, 52, 287 ; 1964, Trans. A.I.M.E., 230, 616.

- GARDNER W.E. and SMITH T.F., 1965, Phys. Rev., 138, A 484.

- DE GENNES P.G., 1962, J. Phys. Rad., 23, 510.

- GORDON J.E., MONTGOMERY H., NOER R.J., PICKETT G.R. and TOBON R., 1966, Phys. Rev. 152, 432.

- GOSSARD A.C., JACCARINO V. and WERNICK J.H., 1964, Phys. Rev. 133, A 881.

- GSCHNEIDNER K.A. Jr, 1961, Rare-Earth Alloys (Van-Nostrand Company).

- GSCHNEIDNER K.A. Jr, ELLIOTT R.O. and Mc DONALD R.R., 1962, J.P.C.S., 23, 555.

- GSCHNEIDNER K.A. Jr and SMOLUCKOWSKI R., 1963, J. Less Common Metals, 5, 374.

- GSCHNEIDNER K.A. Jr, 1965, Rare-Earth Research III. Leroy Eyring ed.(Gordon and Breach),p. 153.

- GSCHNEIDNER K.A. Jr, 1967, à paraître dans "Encyclopedia of the Chemical Elements".

- HALL H.T., BARNETT J.D. and MERRILL L., 1963.a, Science 139, 111.

- HALL H.T. and MERRILL L.,1963.b, Inorg.Chem., 2, 618.

- HO J.C., PHILLIPS N.E. and SMITH T.F., 1966, Phys. Rev. Lett., 17, 694.

- JAYARAMAN A., KLEMENT W. Jr and KENNEDY G.C., 1963, Phys. Rev. Lett.,10, 387.

- JAYARAMAN A., 1964, Phys. Rev. 135, A 1056.

- JAYARAMAN A. and SHERWOOD R.C., 1964, Phys. Rev. Lett. 12, 22.

- JAYARAMAN A., 1965.a, Phys. Rev. 137, A 179 ; 1965.b, Phys. Rev. 139, A 690.

- KENNEDY G.C., JAYARAMAN A. and NEWTON R.C., 1962, Phys. Rev. 126, 1363.

- KLEMM W. and BOMMER H., 1937, Z. Anorg. U Allgem. Chemie, 231, 138.

- KONDO J., 1964, Prog. Theor. Phys. (Kyoto), 32, 37.

- KUPER C.G., ANTHONY JENSEN M. and HAMILTON D.C., 1964, Phys. Rev. 134, A 15.

- LA BLANCHETAIS C.H. et TROMBE F., C.R. Acad. Sc. Paris, 243, 707.

- LALLEMENT R., 1965, Rare-Earth Research III, Leroy Eyring ed.,(Gordon and Breach)

- LALLEMENT R., 1966, Thèse (Paris).

- LALLEMENT and J.J. VEYSSIE, 1967, à paraître dans "Progress in Science and Technology of Rare-Earths" (Pergamon press), Leroy Eyring ed.

- LOCK J.M., 1955, Conference de Physique des Basses Températures, Paris, p. 153.

- MAC CLURE J.W., 1963, J.P.C.S., 24, 871.

- MAC WHAN D.B. and STEVENS A.L., 1965, Phys. Rev. 139, A 682.

- MATTHIAS B.T., SUHL H., CORENZWIT E., 1958, Phys. Rev. Lett. 1, 92.

- MONFORT C.E. III and SWENSON C.A., 1965, J.P.C.S., 26, 623.

- MOTT N.F and JONES H., 1936, The Theory of the properties of metals and alloys, (Oxford University press)

- MULLER W.E., 1965, Phys. Lett. 17, 82.

- MURAO T. and MATSUBARA T., 1957, Prog. Theor. Phys. 18, 215.

- NERESON N.G., OLSEN C.E. and ARNOLD G.P., 1964, Phys. Rev. 135, A 176.

- ODLE R.L. and FLYNN C.P., 1966, Phil. Mag. 13, 699.

- OLSEN C.E., NERESON N.G. and ARNOLD G.P., 1962, J. Appl. Phys. 33, 1135.

- OLSEN J.L., BUCHER E., LEVY M., MULLER J., CORENZWIT E. and GEBALLE T., 1964, Rev. of Mod. Phys., 36, 168.

- PARKINSON D.H. and ROBERTS L.M., 1957, Proc. Phys. Soc. B 70, 471.

- PARKINSON D.H., SIMON F.E. and SPEDDING F.H., 1951, Proc. Roy. Soc., A 207, 137.

- PIERRE J. et PAUTHENET R., 1965, C.R.A.S. 260, 2739.

- PONYATOVSKII E.G., 1958, Dokl Akad Nauk SSSR 120, 1021 (Soviet Phys. Doklady 3 498).

- RAINFORD B.D., 1966, Conference on rare-earths, (Durham).

- RATTO C.F. et BLANDIN A., 1967, à paraître dans Phys. Rev.

- ROBERTS L.M., LOCK J.M., 1957, Phil. Mag., 2, 811.

- ROCHER Y.A., 1962, Advances in Physics, 11, 233.

- RUDERMAN M.A. and KITTEL C., 1954, Phys. Rev. 96, 99.

- SCHRIEFFER J.P. and MATTIS,D.C., 1965, Phys. Rev., 140, A 1412.

- SCHRIEFFER J.R and WOLFF P.A., 1966, Phys. Rev. 149, 491.

- SCHUMACHER D.P. and WALLACE W.E., 1965, J. Appl. Phys. 36, 984.

- SCHUMACHER D.P. and WALLACE W.E., 1966, Inorg. Chem. 9, 1563.

- SLATER J.C., 1960, Quantum Theory of Atomic Structure (Mc Graw Hill Book Company)

- SMITH T.F., 1966, Phys. Rev. Lett. 17, 386.

- SOUERS P.C. and JURA G., 1963, Science 140, 481.

- STAGER R.A. and DRICKAMER H.G., 1963, Science 139, 1284.

- STAGER R.A. and DRICKAMER H.G., 1964, Phys. Rev. 133, A 830.

- STEPHENS D.R., 1964, J.P.C.S. 25, 423.

- STEPHENS D.R., 1965, J.P.C.S. 26, 943.

- STROMBERG H.D. and STEPHENS D.R., 1964, J.P.C.S. 25, 1015.

- SUHL H., MATTHIAS B.T., 1959, Phys. Rev. 114, 977.

- SUGAWARA T. and YAMASE I., 1963, J. Phys. Soc. Japan 18, 1101 et 1102.

- SUGAWARA T., SOGA R. and YAMASE I., 1964, J. Phys. Soc. Japan 19, 780.

- SUGAWARA T., YAMASE I. and SOGA R., 1965 a, J. Phys. Soc. Japan 20, 618.

- SUGAWARA T., 1965 b, Techn. Report of I.S.S.P. A n° 171; 1965 c, Techn. Report of I.S.S.P. A n° 181.

- TSUCHIDA T. and WALLACE W.E., 1965, J. Chem. Phys. 43, 2885.

- UDAYA SHANKAR RAO V. and VIJAYARAGHAVAN R., 1965, Phys. Lett. 19, 168.

- VASSEL C.R., 1958, J.P.C.S. 7, 90.

- VON ESSEN U. et KLEMM W., 1962, Z. anorg. allg. Chemie, 317, 25.

- WABER J.T. and LARSON A.C., 1964, Rare Earth Research II, K.S. Vorres ed. (Gordon and Breach).

- WABER J.T., LIBERMANN D. and CROMER D.T., 1965, Rare Earth Research IV, L. Eyring ed. (Gordon and Breach).

- WALLINE R.E. and WALLACE W.E., 1964, J. Chem. Phys. 41, 3285.

- WHITE J.A., WILLIAMS H.J., WERNICK J.H. and SHERWOOD R.C., 1963, Phys. Rev. 131, 1039.

- WILKINS J.F., CLARK J.G. and LEINHARDT T.E., 1962, Bull. Am. Phys. Soc. 7, 579.

- WILKINSON M.K., CHILD H.R., McHARGUE C.J., KOEHLER W.C. and WOLLAN E.O., 1961, Phys. Rev. 122, 1409.

- WOLFF P.A., 1961, Phys. Rev. 124, 1030.

- YOSIDA K., OKIJI A. and CHIKAZUMI S., 1965, Prog. Theor. Phys. 33, 559.